

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIA**  
**Departamento de Física**



**Diseño y puesta a punto de un sistema de multi-anodización y electrodeposición de metales para sintetizar nanoalambres modulados multi-segmentados.**

**Fabián Alberto Vega Narváez**

**Profesores Guía:**

**Juan Luis Palma Solorza**

**Dora Altbir Drullinsky**

**Tesis para optar al Título Profesional de Ingeniero Físico.**

**Santiago – Chile**

**2018**



**Diseño y puesta a punto de un sistema de multi-anodización y electrodeposición de metales para sintetizar nanoalambres modulados multi-segmentados.**

**Fabián Alberto Vega Narváez**

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión de los profesores guías Dr. Juan Luis Palma Solorza, de la Universidad Central y la Dra. Dora Altbir Drullinsky, de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora del candidato, ...

.....

Dr. Juan Escrig

.....

Dr. Juliano Denardin

.....

Dr. Roberto Lavín

.....

Dr. Juan Luis Palma

.....

Dr. Roberto Bernal

Director

*Dedicado a*

## *Agradecimientos a*

## **Tabla de contenidos.**

|   |     |
|---|-----|
| <i>Dedicado a</i> .....                                     | iii |
| <i>Agradecimientos a</i> .....                              | iv  |
| <b>Resumen</b> .....  | x   |
| Introducción .....  | 1   |
| Nanoestructuras.....  | 1   |
| Nanohilos magnéticos .....                                  | 3   |
| <b>Capítulo 1</b> .....                                     | 5   |
| 1. Fundamentos del magnetismo.....                          | 5   |
| 1.1. Materiales magnéticos.....                             | 6   |
| 1.1.1. Paramagnetismo .....                                 | 7   |
| 1.1.2. Diamagnetismo.....                                   | 8   |
| 1.1.3. Ferromagnetismo. ....                                | 8   |
| 1.1.4. Antiferromagnetismo.....                             | 9   |
| 1.1.5. Ferrimagnetismo.....                                 | 9   |
| 1.2. Dominios ferromagnéticos. ....                         | 9   |
| 1.2.1. Paredes de dominio.....                              | 10  |
| 1.3. Ciclo de histéresis magnética. ....                    | 11  |
| 1.4. Energías y anisotropías magnéticas .....               | 14  |
| 1.4.1. Energía de intercambio.....                          | 14  |
| 1.4.2. Energía magnetostática.....                          | 16  |
| 1.4.3. Energía de Zeeman.....                               | 19  |
| 1.4.4. Energía magnetoelástica .....                        | 20  |
| 1.4.6. Energía magnética. ....                              | 24  |
| <b>Capítulo 2</b> .....                                     | 25  |
| 2. Anodización, diseño y sistema de síntesis.....           | 25  |
| 2.1. Membrana de alúmina porosa. ....                       | 25  |
| 2.1.1. Aparición de la capa porosa. ....                    | 25  |
| 2.2. Sistema de anodización.....                            | 28  |
| 2.2.1. Celda de anodización de doble cámara.....            | 29  |
| 2.2.2. Control de anodización mediante LabView. ....        | 29  |
| 2.2.2.1. Programación en bloque para multianodización. .... | 29  |

|                     |   |           |
|---------------------|---|-----------|
| 2.3.                | Proceso de síntesis. ....   | 30        |
| 2.3.1.              | Limpieza de superficie. ....  | 31        |
| 2.3.2.              | Electropulido de aluminio. ....   | 31        |
| 2.4.                | Multianodización de aluminio. ....  | 33        |
| 2.5.                | Crecimiento de arreglos de nanohilos magnéticos por electrodeposición ..... | 39        |
| 2.5.1.              | Preparación de alúmina porosa para electrodeposición. ....                  | 39        |
| 2.5.2.              | Control del largo de los nanohilos. ....                                    | 41        |
| 2.5.3.              | Control del largo de los nanohilos. ....                                    | 42        |
| 2.5.4.              | Caracterización estructural de los nanohilos modulados de cobalto. ....     | 44        |
| <b>Capítulo 3</b>   | .....   | <b>46</b> |
| 3.                  | Caracterización magnética y simulaciones micromagnéticas. ....              | 46        |
| 3.1.                | Caracterización magnética de arreglos de nanohilos. ....                    | 46        |
| 3.1.1.              | Sistema de medición de propiedades magnéticas. ....                         | 46        |
| 3.1.2.              | Análisis y análisis de las mediciones magnéticas. ....                      | 47        |
| 3.2.                | Simulaciones micromagnéticas. ....  | 51        |
| 3.2.1.              | Micromagnetismo Numérico y OOMMF. ....                                      | 51        |
| 3.2.2.              | Ecuación Diferencial de Brown. ....   | 52        |
| 3.2.3.              | Ecuación Dinámica (LLG).....  | 52        |
| 3.2.4.              | El software OOMMF (Object oriented Micromagnetic Framework). ....           | 53        |
| 3.2.5.              | Parámetros utilizados en los sistemas simulados. ....                       | 54        |
| 3.2.6.              | Resultados de los sistemas simulados. ....                                  | 55        |
| <b>Conclusiones</b> | .....   | <b>60</b> |
| Bibliografía        | .....   | 61        |
| Apéndice A:         | Planos de celda de doble cámara para anodización. ....                      | 66        |
| Apéndice B:         | Esquema de programación LabView para multianodización. ....                 | 70        |
| Apéndice C:         | Gráficos de mediciones magnéticas. ....                                     | 76        |

## ***Índice de tablas.***

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.1:</b> <i>Factores desmagnetizantes para geometrías notables</i> (Guimarães, 2017). 18 | 18 |
| <b>Tabla 2.1:</b> Condiciones generales de trabajo de ácidos para anodizar. ....                  | 33 |
| <b>Tabla 3.1:</b> especificaciones técnicas del modelo Dynacool (Qdusa, 2019). ....               | 46 |
| <b>Tabla 3.2:</b> Parámetros utilizados en la simulación de nanohilos. ....                       | 55 |

## Índice de figuras.

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 0.1:</b> Representación del aumento de volumen en función de tamaño de elemento, (a) cubo de arista 1 cm, (b) 64 cubos de arista 0.25 cm, (c) 1000 cubos de arista 0.1 cm   | 4  |
| <b>Figura 0.2:</b> Imagen SEM de un arreglo de Nanohilos modulados en alumina porosa  | 4  |
| <b>Figura 1.1:</b> Esquemas del comportamiento de las propiedades magnéticas para los principales tipos de materiales magnéticos en función de la temperatura. (a) Paramagnetismo ideal de la ley de Curie y diamagnetismo, comportamiento de la magnetización y la susceptibilidad para un material (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético y (d) un ferrimagnético (Guimarães, 2017) | 7  |
| <b>Figura 1.2:</b> Esquema de la configuración de dominios magnéticos para (a) un material con su magnetización promedio cercana a cero y para (b) un material con su magnetización saturada en una dirección (Guimarães, 2017)   | 10 |
| <b>Figura 1.3:</b> Esquemas de la inversión de la magnetización en una pared de dominio tipo Bloch (a) y tipo Néel (b) (Coey, Magnetism and Magnetic Materials, 2010)   | 11 |
| <b>Figura 1.4:</b> (a) Curva de magnetización inicial desde el estado de magnetización cero hasta magnetización de saturación, y (b) ciclo de histéresis magnética para un ferromagneto (Spaldin, 2010)   | 13 |
| <b>Figura 1.5:</b> Esquema de un elipsoide (esferoide) magnetizado en una dirección arbitraria  | 17 |
| <b>Figura 1.6:</b> Esquema de campo desmagnetizante generado por diferentes configuraciones de dominios. (a) Monodominio, (b) y (c) multidominios, (d) dominios cerrados (Spaldin, 2010)  | 19 |
| <b>Figura 1.7:</b> Esquema del comportamiento de la curva de histéresis en pequeñas partículas con el campo magnético aplicado (a) en la dirección fácil y (b) difícil magnetización  | 21 |
| <b>Figura 1.8:</b> Constante de la anisotropía de forma para un esferoide prolato de Co (Spaldin, 2010)   | 23 |
| <b>Figura 2.1:</b> Panel Frontal de programa de multianodización  | 30 |
| <b>Figura 2.2:</b> Esquema del montaje para electropulir, (b) Representación de cómo actúan las líneas de campo eléctrico en la superficie de la lámina de aluminio   | 31 |
| <b>Figura 2.3:</b> (a) Lamina de aluminio sin pulir y (b) lamina de aluminio electropulida donde se puede observar el reflejo de la pinza por la homogeneidad de la superficie  | 32 |
| <b>Figura 2.4:</b> Esquema del sistema utilizado para multianodizar   | 34 |
| <b>Figura 2.5:</b> (a) Imagen SEM de una multianodización, (b) esquema representativo de la imagen SEM, donde se puede observar la diferencia entre ambos procesos  | 35 |
| <b>Figura 2.6:</b> Lamina de aluminio multianodizada, el color característico de la alúmina formada por ácido oxálico es de color amarilla  | 37 |
| <b>Figura 2.7:</b> Imagen SEM del corte transversal de la alúmina porosa con modulaciones   | 37 |
| <b>Figura 2.8:</b> Esquema de eliminación de aluminio metálico opuesto a la alúmina porosa  | 40 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.9:</b> (a) Alúmina porosa posterior a la remoción de aluminio metálico. (b) Imagen SEM de capa barrera abierta, donde se puede observar el ordenamiento hexagonal de los poros en la alúmina. ....   | 40 |
| <b>Figura 2.10:</b> A la izq. Imagen SEM de película de oro depositada para hacer de electrodo y a la der. su forma esquemática.....   | 41 |
| <b>Figura 2.11:</b> montaje experimental de la electrodeposición de Co en la alúmina porosa. ....  | 43 |
| <b>Figura 2.12:</b> Imagen SEM de resultado de la electrodeposición de Co con resultados de nanohilos con modulaciones en su largo. ....   | 44 |
| <b>Figura 3.1:</b> Montaje de la muestra en el VSM (izquierda) [1], y muestra de nanohilos dónde se visualiza el campo externo aplicado en la dirección del eje principal de los nanohilos. ....   | 47 |
| <b>Figura 3.2:</b> Curvas de histéresis para un arreglo de nanohilos rectos (sin modulaciones) con un diámetro de 170 nm.....  | 48 |
| <b>Figura 3.3:</b> Curvas de histéresis para un arreglo de nanohilos con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial, con un diámetro de 170 nm para las secciones con menor diámetro y un diámetro de 220 nm para las secciones con mayor diámetro. ....                                   | 49 |
| <b>Figura 3.4:</b> Comportamiento de la magnetización remanente y campos coercitivos en función de la temperatura para las muestras no moduladas y para las muestras moduladas. ....   | 50 |
| <b>Figura 3.5:</b> Esquema de un nanohilo modulado en su diámetro a través del eje axial que fue simulado en OOMMF.....  | 55 |
| <b>Figura 3.6:</b> Curva de histéresis para un nanohilo con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial, como el mostrado esquemáticamente en la figura 3.1. El campo magnético externo fue aplicado en la dirección del eje del nanohilo.....  | 56 |
| <b>Figura 3.7:</b> Magnetización promedio del nanohilo a lo largo de su eje axial para la componente $m_z$ . El estado de la magnetización fue tomado en los puntos 1 y 2 mostrados en la figura 3.6. El código de colores muestra el valor de la magnetización normalizada a lo largo del eje. .... | 56 |
| <b>Figura 3.8:</b> Magnetización promedio del nanohilo a través de su eje axial para las componentes $m_x$ , $m_y$ , $m_z$ . El estado de magnetización fue tomado en el punto 1 mostrado en la figura 3.6. ....   | 57 |
| <b>Figura 3.9:</b> Magnetización promedio del nanohilo a través de su eje axial para las componentes $m_x$ , $m_y$ , $m_z$ . El estado de magnetización fue tomado en el punto 2 mostrado en la figura 3.6. ....   | 58 |
| <b>Figura 3.10:</b> Simulaciones micromagnéticas para un nanohilo modulado aislado (curva roja) y para un nanohilo en un arreglo con numero de coordinación 8 (curva negra). ..  | 59 |

## Resumen

Este trabajo de tesis está centrado en el diseño y desarrollo de un sistema para la síntesis de nanoestructuras orientadas al estudio de aplicaciones tecnológicas. De esta forma manipular las propiedades magnéticas de las estructuras para el diseño de sensores magnetoresistivos.

La técnica de anodización en aluminio puede generar alúmina porosa de varias micras de largo y con diferentes diámetros de poro. Esta alúmina puede ser utilizada como molde para electrodepositar material magnético y sintetizar nanoalambres. Estos nanoalambres adquieren propiedades magnéticas diferentes según el material del que estén hechos y más fuertemente por su forma.

A través de estos conocimientos se desarrollaron herramientas centradas en la manipulación del proceso de multianodización de aluminio, con el fin de sintetizar alúmina porosa que permita obtener nanoalambres con perfiles diferentes en su eje axial. Estas herramientas fueron diseñadas para la facilitación del proceso y adecuadas a las capacidades del laboratorio de Nanosíntesis.

Para probar el sistema es que se sintetizaron por electrodeposición galvanostática nanoalambres de cobalto en alúmina porosa con modulaciones.

Las muestras obtenidas a partir de este método fueron analizadas morfológicamente a través de microscopio SEM y magnéticamente por un VSM en función de temperaturas. Finalmente se realizaron simulaciones micromagnéticas y cálculos analíticos para determinar los modos de reversión que presentaran estas estructuras, para determinar la influencia de la forma en la respuesta magnética.

Palabras clave: Nanoestructuras, multianodización de aluminio, alúmina porosa.

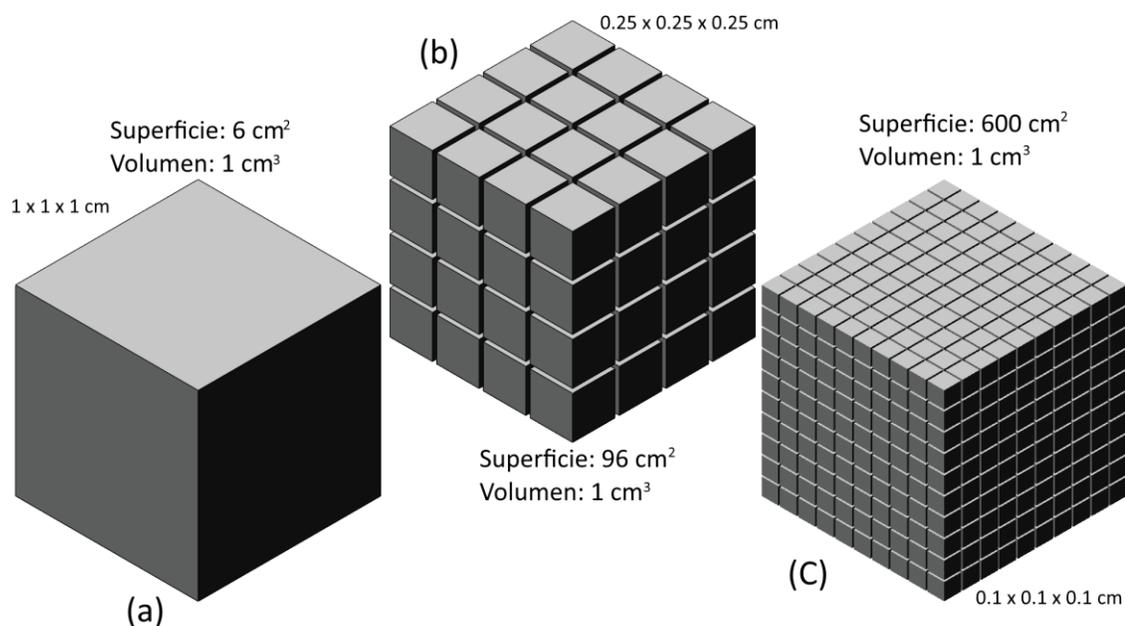
## Introducción.

### Nanoestructuras.

En este Capítulo introduciremos los conceptos generales que motivan nuestro estudio. En particular nos enfocaremos en las propiedades magnéticas de nanohilos, y como ellas se ven afectadas debido a interacciones entre las mismas nanoestructuras.

La nanociencia trata de la síntesis, manipulación, caracterización y control de sistemas que tienen al menos una dimensión en la escala de los nanómetros (Ramsden, 2009). Entre los diferentes tipos de nanoestructuras podemos mencionar las cero-dimensionales, como las nanopartículas o clústers; las unidimensionales, como los nanoalambres y los nanotubos; y las bidimensionales, como las películas delgadas. Es conocido que a esta escala los materiales presentan nuevas propiedades, las que están fuertemente influidas por su geometría.

Un factor importante cuando un material se reduce es su relación de superficie-volumen. Como se ilustra en la *figura i.1*, en la misma cantidad de material es posible obtener superficies mayores dividiendo en objetos menores. En el caso que ese mismo volumen estuviera formado por cubos de  $1 \text{ nm}^3$ , la superficie aumentaría a  $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ . Esta característica es muy importante en algunas aplicaciones cuando la reactividad del material depende de la superficie de contacto. Esta propiedad es muy útil para baterías en nanoingeniería, células de combustible, catalizadores y dispositivos más limpios, seguros y eficientes para almacenamiento de energía (Song, y otros, 2012). Las membranas nanoestructuradas y materiales con grandes áreas superficiales también son candidatos para tratamiento de aguas residuales o contaminadas (Brillet, Gratzel, & Sivula, 2010) (Yu, Long, Sun, & Fan, 2012).



**Figura 0.1:** Representación del aumento de volumen en función de tamaño de elemento, (a) cubo de arista 1 cm, (b) 64 cubos de arista 0.25 cm, (c) 1000 cubos de arista 0.1 cm

Las nuevas propiedades de los materiales nanométricos han sido el foco de numerosos estudios, así como el ingrediente principal de diversas aplicaciones. Por ejemplo, las nanopartículas están incorporadas en diversos productos comerciales como revestimientos de superficies, cosméticos, e indumentaria antibacteriana y repelente al agua y manchas. Así mismo, son muy atractivas para aplicaciones biomédicas que abarcan desde métodos para la aplicación controlada de fármacos (Zhang, Petit, Peyer, & Nelson, 2012) (Son, Bai, Nan, Ghandehari, & Lee, 2006), hasta sofisticadas técnicas para la obtención de imágenes médicas con altísima resolución (Liu & Zhang, 2012) (Ho, Sun, & Sun, 2011). Por su parte, las películas magnéticas y multicapas alternadas de materiales magnéticos y no magnéticos son el elemento principal de diversos dispositivos modernos como válvulas de espín utilizadas en sensores magnéticos y cabezales de discos duros (Coey, Magnetism and magnetic materials, 2009).

Los nanohilos magnéticos en particular son candidatos potenciales para diversas aplicaciones tales como dispositivos de almacenamiento de datos (Vázquez, y otros, 2006) (Zhang, Xu., Dai, & WChan, 2004) (Parkin, Hayashi, & Thomas, 2008) (Catalan, Seidel, Ramesh, & Scott, 2012), sensores (Leitao, y otros, 2010), chips y dispositivos

biométricos asistidos magnéticamente (Colombo, y otros, 2012). Su relación de aspecto (largo/diámetro) y su gran superficie generan grandes valores de anisotropía de forma y superficial, lo que se traduce en una alta remanencia y coercividad medida a lo largo de su eje principal. Por ello un arreglo ordenado de nanohilos puede emular una matriz de bits (0 y 1), de forma que aquellos hilos cuya magnetización apunte en una dirección (up por ejemplo) representen un uno, y la dirección opuesta represente un cero.

Los métodos de síntesis en estos sistemas son muy importantes, pues deben permitir un adecuado control de la forma y tamaño de cada nanoestructura. Ello porque las propiedades de estos sistemas, como dijimos, son fuertemente dependientes de forma y tamaño. En miras de una aplicación, los métodos utilizados deben ser precisos, económicos y poder generar los materiales en tiempos reducidos. De otra forma difícilmente el resultado podrá tener alguna aplicación comercial.

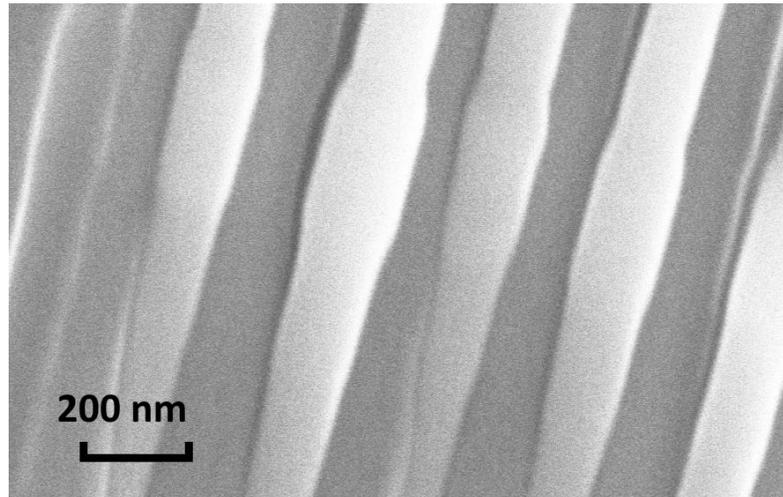
### **Nanohilos magnéticos.**

Los diversos materiales a la nano escala presentan propiedades destacables que, en algún momento, serán muy probablemente utilizadas en alguna aplicación. Es así como el carbono nos ha permitido generar sistemas de almacenamiento de energía cuando se encuentra como fullereno (0 D), materiales de alta resistencia para los fuselajes de los aviones cuando se encuentre como nanotubo (1 D); y en algún futuro cercano tendremos pantallas de computación y televisión flexibles cuando este mismo carbono se desarrolle en largas áreas bidimensionales (2D) de grafeno.

Los materiales magnéticos presentan comportamientos similares, cuyas aplicaciones dependen fuertemente de la dimensionalidad y la forma, como ya se ha dicho, y abarcan desde medios de contraste para imágenes de resonancia magnética nuclear, elementos para hipertermia, y entrega de drogas gracias a las nanopartículas; a sensores y válvulas de espín en los sistemas bidimensionales.

Los nanohilos son estructuras cuyo diámetro es del orden de los nanómetros, y tienen una relación de aspecto, esto es, la razón entre el diámetro y largo, del orden de 1/1000. Por ello las consideramos como sistemas cuasi-unidimensionales.

Las técnicas de fabricación de estas estructuras en general abarcan arreglos que contienen millones de ellos. Estos arreglos pueden ser ordenados, esto es, pueden tener tamaños similares y distancias entre elementos equivalentes; o estar desordenados, es decir, ubicados en el arreglo de forma no homogénea. Esto depende principalmente de las técnicas utilizadas para su fabricación. Debido a que usualmente están en un arreglo, las propiedades que se observan son las del conjunto de hilos, y reflejan el comportamiento de los hilos individuales, así como las interacciones entre ellos. Es por ello que la geometría de los hilos (de sección circular, cuadrado u otro), su razón de aspecto, el material, y la distancia entre los elementos deben ser controlados cuidadosamente para la obtención de las propiedades que se busquen.



**Figura 0.2:** Imagen SEM de un arreglo de Nanohilos modulados en alumina porosa.

Una forma adicional de controlar las propiedades de estos arreglos es utilizar nanohilos de diámetro modulado. Esto es, cambiar el diámetro de cada elemento a lo largo de su longitud, como se muestra en la *figura i.2*. Para fabricarlos es necesario controlar el diámetro de los poros de la matriz de alúmina que se produce, incorporándole modulaciones a lo largo del eje de sus poros. Estas matrices moduladas, si bien son más complejas de producir que aquellas con un diámetro de poro uniforme, son posibles de preparar con buenas condiciones de control, permitiéndonos obtener sistemas bastante uniformes, cuyas propiedades son el foco de este estudio.

# Capítulo 1

## 1. Fundamentos del magnetismo

Durante varios siglos los materiales magnéticos fueron asociados a la magia, pues sus propiedades de atraer o repeler a otros materiales sin necesidad de siquiera tocarlos no tenía explicación. Fue sólo hace poco más de un siglo, con la llegada de la mecánica cuántica y el descubrimiento de los momentos magnéticos de los materiales, que pudo comprenderse mejor el origen de las propiedades magnéticas de los elementos. En un átomo de hidrógeno su momento magnético total tiene dos componentes. La primera es el momento angular orbital que tiene relación con las funciones de onda orbitales que puede describir el estado del electrón. Clásicamente este momento angular orbital se asemeja a una corriente eléctrica en una espira. La segunda contribución al momento magnético total del hidrógeno proviene del momento angular intrínseco del electrón o espín. A pesar de que el espín del electrón no tiene un símil clásico, usualmente se describe como si cada electrón fuese un pequeño imán cuya magnetización puede apuntar en dos direcciones posibles, el norte o el sur.

En un material cualquiera formado por átomos multielectrónicos o cuando los átomos usualmente prefieren presentarse como moléculas, existen escasas oportunidades para que exista un momento magnético neto. La razón reside en que al sumar las contribuciones de los diferentes electrones al momento angular orbital o de espín, pueden anularse. La forma en que el momento magnético neto se obtiene está dada por las reglas empíricas de Hund.

La interacción entre momentos magnéticos es responsable de las diferentes propiedades magnéticas de los materiales a nivel microscópico y macroscópico. Esto es, si existe un único momento magnético, este podría apuntar en cualquier dirección. Sin embargo, al ubicar un segundo momento magnético cercano al primero, la orientación

relativa entre ambos está condicionada por las interacciones entre los momentos. Una región en la cual un gran número de momentos magnéticos comparten la misma orientación se conoce como dominio magnético. La interfase entre dos dominios magnéticos es una región en la cual la magnetización cambia lentamente, desde la dirección de uno de los dominios hasta la otra. Esta región, cuyo tamaño es usualmente del orden de los 100 nm, se conoce como pared de dominio. Su tamaño preciso está dado por parámetros propios del material, como la anisotropía y la constante de intercambio.

### 1.1. Materiales magnéticos.

La respuesta de un material a un campo magnético externo depende de diferentes factores y propiedades del material en cuestión, de los cuales los más importantes son la magnetización, la susceptibilidad y la permeabilidad.

Un material que se encuentre inmerso en un campo magnético  $\mathbf{H}$  adquiere un momento magnético. Para un material el momento dipolar por unidad de volumen se define como la magnetización ( $M = \sum_i \mu_i / V$ ), y sus unidades en el sistema SI son ( $A m^{-1}$ ).

La relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado se le conoce como susceptibilidad magnética, que representa la respuesta de la magnetización al campo externo aplicado. Esta se define como la magnetización dividida por el campo magnético aplicado.

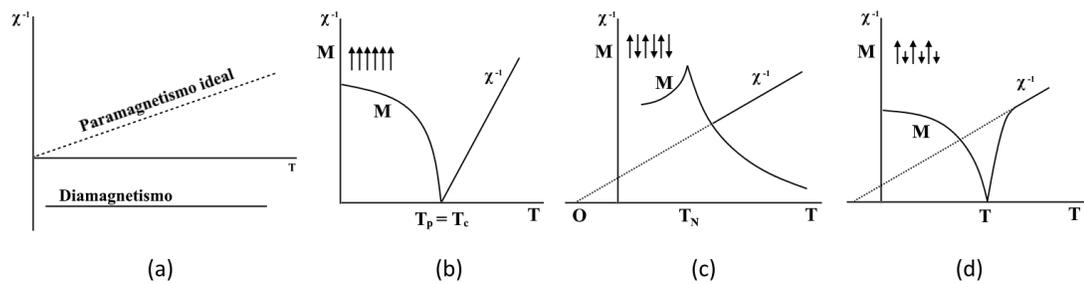
La cantidad de líneas de flujo magnético que un material permite que atraviesen por él se le conoce como permeabilidad magnética, definida como el módulo de la magnetización dividido por el módulo de la inducción magnética o densidad de flujo magnético o campo magnético  $\mathbf{B}$ . La permeabilidad magnética al igual que la permitividad magnética, es adimensional.

$$\chi \mathbf{H} = \mathbf{M} \quad (1.1)$$

$$\mu \mathbf{B} = \mathbf{M} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.3)$$

Según las propiedades magnéticas de los materiales se pueden clasificar en diversos tipos, siendo los más usuales los diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. Estos comportamientos están caracterizados por la dependencia de la magnetización, y el comportamiento de la susceptibilidad magnética con la temperatura (figura 1.1).



**Figura 1.1:** Esquemas del comportamiento de las propiedades magnéticas para los principales tipos de materiales magnéticos en función de la temperatura. (a) Paramagnetismo ideal de la ley de Curie y diamagnetismo, comportamiento de la magnetización y la susceptibilidad para un material (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético y (d) un ferrimagnético (Guimarães, 2017)

### 1.1.1. Paramagnetismo

En este tipo de materiales los momentos magnéticos no poseen una dirección preferencial uniforme en ausencia de campo magnético externo aplicado. En cambio, sí existe un campo magnético aplicado, estos momentos se tienden a alinear en dirección al campo con una débil respuesta en la magnetización del material. La magnetización tiene un comportamiento lineal con el campo aplicado, así como el inverso de la susceptibilidad con la temperatura, con valores de la susceptibilidad del orden de  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  en la mayoría de los materiales paramagnéticos, y llegando a  $10^{-1}$  en algunos ferrofluidos (Nave, 2016). La *Ley de Curie* ( $\chi = \frac{C}{T}$ ) enuncia un comportamiento lineal entre la susceptibilidad y la temperatura. La constante de proporcionalidad  $C$  es la constante de Curie.

### **1.1.2. Diamagnetismo.**

En 1845 Michael Faraday observó por primera vez el comportamiento de un material diamagnético al estudiar un trozo de bismuto que repelía ambos polos de un imán. Esta propiedad se debe al apareamiento total de los electrones en los orbitales atómicos del material, por lo que no existe momento magnético por átomo, en ausencia de campo magnético. Sin embargo, al existir un campo magnético aplicado se le induce un pequeño momento magnético al material, relacionado con el momento orbital generado en respuesta al campo y no por los espines de los electrones. Este momento generado es opuesto al campo aplicado, repeliéndolo. Por ello una sustancia diamagnética tiene una menor permeabilidad que el vacío a las líneas de campo magnético. Como todos los materiales siempre tienen átomos con orbitales en los cuales algunos electrones están apareados, en todos existe un cierto grado de diamagnetismo, es decir una susceptibilidad débil y negativa, aunque el efecto de este fenómeno resulta ser más débil que el ferromagnetismo o el paramagnetismo.

### **1.1.3. Ferromagnetismo.**

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos se disponen en una misma dirección y sentido, debido a la interacción entre espines. En este tipo de materiales los momentos magnéticos son muy grandes debido a que los átomos que lo componen poseen orbitales parcialmente llenos o vacíos con electrones desapareados, generando un momento magnético relevante por átomo. Los materiales ferromagnéticos poseen un alto grado de magnetización incluso sin un campo magnético aplicado, lo que genera que el material se comporte como un imán. Esta magnetización espontánea que posee el material tiene dependencia con la temperatura de tal manera que es un ferromagneto hasta un cierto punto llamado *temperatura de Curie*, después de ese punto el material se comporta como si fuese paramagnético, es decir, requiere de un campo externo para orientar los espines de los electrones. Esta pérdida de la magnetización espontánea a temperaturas mayores a la temperatura de Curie se debe a que la energía térmica vibracional supera a las energías de interacción magnética que mantienen alineados a los momentos magnéticos, estos se desordenan.

#### **1.1.4. Antiferromagnetismo.**

Hay materiales que, si bien presentan un orden magnético que puede entenderse como dos subredes ferromagnéticas superpuestas con magnetizaciones apuntando en direcciones opuestas. Si las dos subredes intercaladas entre si poseen momentos magnéticos de igual magnitud, pero con sentidos opuestos, la magnetización neta es nula. Algunos materiales antiferromagnéticos son los óxidos de metales, y los fluoruros, como por ejemplo  $C_r$ ,  $M_n$  (Coey, Magnetism and Magnetic Materials, 2010). La temperatura de Néel es la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en un material dado, y comienza un comportamiento paramagnético.

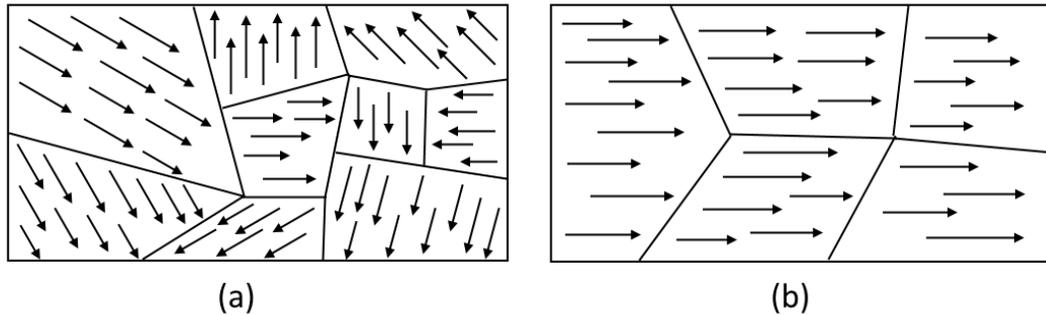
#### **1.1.5. Ferrimagnetismo.**

Un ferrimagneto se puede entender como un antiferromagneto, pero con magnetizaciones diferentes en cada subred. De esta forma presentan una magnetización total neta no nula. Varios tipos de óxidos que poseen un momento magnético neto son ferrimagnetos, y el material más famoso de este grupo es la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), la cual tiene una estructura cristalina de espinela (Coey, Magnetism and Magnetic Materials, 2010).

### **1.2. Dominios ferromagnéticos.**

Como dijimos, las regiones dentro de algunos materiales en las cuales los momentos magnéticos apuntan aproximadamente en la misma dirección son llamadas dominios ferromagnéticos. Este término fue introducido por Weiss en el año 1906 (Cullity & Graham, 2011). En un material de tamaño macroscópico pueden existir múltiples de estas regiones, y la magnetización en cada una de ellas apuntará a lo largo de diferentes direcciones. De esta forma la magnetización total del sistema será cercana o igual a cero. La generación de estas regiones obedece a una minimización de la energía del material. Si el número de dominios aumenta, la energía dipolar disminuye. Sin embargo, esto no puede suceder indefinidamente ya que la presencia de interfaces entre los dominios (llamadas paredes de dominio) incrementa la energía de intercambio. Además, la energía magnetostática se puede disminuir mediante la formación de dominios

cerrados en donde la magnetización se aproxima al contorno del material (Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, 2000).



**Figura 1.2:** Esquema de la configuración de dominios magnéticos para (a) un material con su magnetización promedio cercana a cero y para (b) un material con su magnetización saturada en una dirección (Guimarães, 2017).

### 1.2.1. Paredes de dominio

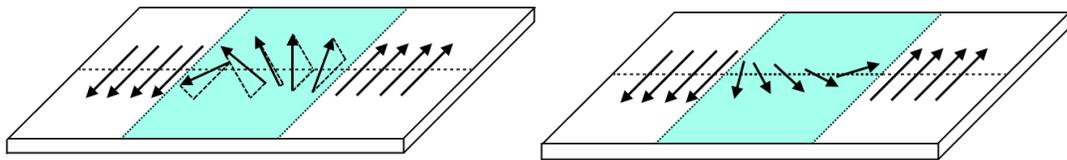
En un material pueden existir diversos dominios magnéticos si el tamaño es lo suficientemente grande. En este caso, necesariamente, deben existir zonas límites entre los dominios en las cuales la magnetización cambia de una dirección a otra. Como dijimos, estas regiones se conocen como paredes de dominio. Algunas paredes interesantes se generan cuando un sistema, cuya magnetización está orientada en una dirección dada, invierte esta dirección mediante la aplicación de un campo externo. El proceso de reversión ocurre mediante la nucleación y propagación de una pared de dominio, que es una región acotada del espacio que separa las secciones con magnetización definida, como muestra la *figura 1.3*. Existen dos tipos principales de estas paredes, las llamadas paredes de dominio tipo Bloch y tipo Néel. Estas se diferencian en cómo cambia de dirección la magnetización; en las paredes de Bloch la reversión ocurre fuera del plano formado por los dominios contiguos, y para las paredes de Néel la reversión ocurre en el mismo plano de los dominios contiguos.

Las paredes de dominio dependen fuertemente de la interacción de intercambio y de la anisotropía. En ellas la magnetización apuntará en direcciones diferentes, generalmente intermedias, a la magnetización de los dominios. El paso entre ángulos en la pared

puede ser abrupto o suave dependiendo de la rigidez magnética del material ( $A$ ), que a su vez depende de la constante de intercambio, el módulo del momento magnético y el parámetro de red. Esencialmente el ancho de una pared de dominio está dado por la relación

$$\delta_0 = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.4)$$

Donde  $A$  es la constante de rigidez, y  $K_1$  es la constante de anisotropía cristalina. Por lo que el ancho de la pared depende de la competencia entre la energía de anisotropía cristalina y la interacción de intercambio.



**Figura 1.3:** Esquemas de la inversión de la magnetización en una pared de dominio tipo Bloch (a) y tipo Néel (b) (Coe, *Magnetism and Magnetic Materials*, 2010).

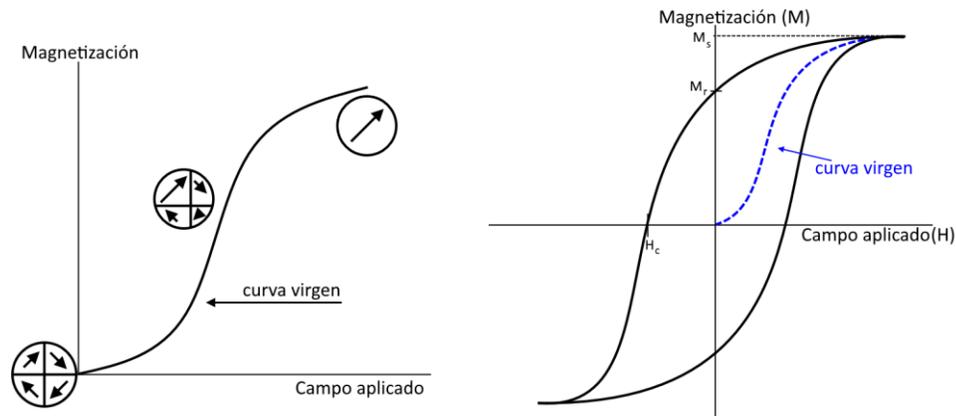
### 1.3. Ciclo de histéresis magnética.

Un material ferromagnético virgen, esto es, uno que no ha sido sometido a un campo magnético externo, presenta múltiples dominios y una magnetización total nula. Al aplicarle un campo magnético externo que aumenta sucesivamente en una dirección dada, las paredes de dominio se mueven hasta que a cierto valor de campo se genera una gran región, que cubre la mayor parte del sistema, en la cual la magnetización está orientada en la dirección del campo magnético aplicado. Si medimos la llamada curva virgen, este comportamiento del material en función del campo se traduce en un aumento de la magnetización en función del campo hasta este estado en el cual prácticamente todos los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección, lo que se conoce como saturación, y ocurre a un campo que llamaremos un valor de campo  $H_{max}$ . Desde ese estado podemos comenzar a disminuir paulatinamente el campo externo, hasta llegar a

cero. Desde allí proseguimos aumentando el campo, pero en la dirección opuesta a la inicial, llevándolo a un estado con magnetización saturada, pero en la dirección opuesta a un campo  $-H_{max}$ . Repetimos el proceso aumentando el campo hasta el valor de vuelta al valor de  $H_{max}$ , y generamos lo que se conoce como curva de *histéresis magnética*. El campo máximo aplicado genera un valor en la magnetización  $M_s$  conocido como *magnetización de saturación*. Las curvas vírgenes y de histéresis están ilustradas en la *figura 1.4*.

Si disminuimos el campo aplicado hasta  $H = 0$ , la magnetización alcanza un valor distinto a cero, el que se conoce como *magnetización remanente* o *remanencia*. Este valor tiene relación con el hecho de que los dominios magnéticos del material no pueden regresar a su orientación original a la velocidad en que cambia el campo. Esto porque el campo que se requiere para ello debiera sobrepasar la barrera energética que se requiere para que crear nuevamente las paredes de dominio. Además, estas cuando se logran crear encuentran imperfecciones en el cristal, conocidas comúnmente como defectos de la red, dificultando el movimiento de las paredes, y generando una magnetización no nula, aun cuando el campo externo lo sea.

El valor de campo necesario para que la magnetización alcance un valor nulo se le conoce como campo coercitivo  $H_C$ , el cual depende del campo aplicado, y rigurosamente, se le llama así solamente cuando la muestra es saturada previamente a un campo  $H_{max}$ . Acorde al valor de su campo coercitivo, los materiales se clasifican como como *suaves* ( $H_C < 10^{-3} \text{ Am}^{-1}$ ) o *duros* ( $H_C > 10^{-4} \text{ Am}^{-1}$ ) (Guimarães, 2017).



**Figura 1.4:** (a) Curva de magnetización inicial desde el estado de magnetización cero hasta magnetización de saturación, y (b) ciclo de histéresis magnética para un ferromagneto (Spaldin, 2010).

La forma de la curva de histéresis también es un factor importante, pues nos indica que tan fácil de magnetizar es la muestra. Esta “facilidad” de magnetización se indica por la relación entre la remanencia y la saturación.

$$S = \frac{M_r}{M_s} (= m_r) \quad (1.5)$$

Este factor se conoce como magnetización de remanencia normalizada. Otra medida de forma de la curva es la cuadratura de la coercitividad,  $S^*$ , parámetro que indica que tan rectangular es la curva de histéresis. Este factor está relacionado con la pendiente de la magnetización en el punto  $H_c$  y se define como:

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{M=0} = \frac{M_r}{H_c(1 - S^*)} \quad (1.6)$$

Las diversas aplicaciones de sistemas magnéticos dependen de los factores previamente definidos. Por ejemplo, un motor requiere de un magneto con una coercitividad pequeña, pues la magnetización debe oscilar con gran frecuencia. Al revés, un sistema magnético utilizado para guardar información requiere de alta coercitividad para así resguardar la estabilidad de la magnetización.

## 1.4. Energías y anisotropías magnéticas

La competencia entre energías magnéticas involucradas en los sistemas en estudio otorga las propiedades magnéticas a los sistemas en cuestión. En particular, la energía libre de Gibbs de un ferromagneto viene dada por la siguiente expresión:

$$\phi = \int_V (U - Ts - \sigma \cdot \epsilon - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) dV \quad (1.7)$$

donde  $U$  es la energía interna del sistema,  $T$  es la temperatura,  $S$  la entropía,  $\sigma$  y  $\epsilon$  los tensores de deformación y esfuerzo. El ultimo termino describe la interacción de la magnetización con un campo magnético externo aplicado o Energía de Zeeman. Las principales contribuciones energéticas de la energía interna  $U$  vienen dadas por la energía de intercambio, dipolar o magnetostática y anisotropía. Las interacciones que contribuyen a la energía interna pueden ser del tipo local o no local, en el sentido de que en un punto dado pueden depender de la magnetización local o de la magnetización de toda la muestra. Las contribuciones dipolares, de deformación y la magnetostricción corresponden a términos no locales de contribución de energía interna.

### 1.4.1. Energía de intercambio

El efecto de la energía de intercambio sobre los espines de la red corresponde a una alineación paralela (o antiparalela) de estos. La interacción de intercambio entre espines contiguos ( $S_i, S_j$ ) puede ser descrita por el siguiente hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -2JS_i \cdot S_j = -2JS^2 \cos \Delta\theta \quad (1.8)$$

donde  $J$  es la constante de intercambio. Esta constante mide la intensidad de interacción. El ángulo relativo entre los espines se denomina  $\Delta\theta$ . Finalmente, el signo de la interacción determina si el acoplamiento es paralelo (+) o antiparalelo (-). Para que esta energía sea mínima, si  $J > 0$ , el ángulo relativo entre dos espines vecinos debe ser cero.

Si trabajamos en una aproximación al continuo, esto es, reemplazamos los momentos magnéticos discretos de una red por una distribución continua de la magnetización, la

energía de intercambio se puede obtener haciendo aproximaciones para ángulos pequeños, obteniendo

$$E_{ex} = \frac{JS^2}{a} c \int_v [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] \quad (1.9)$$

Esta expresión nos permite definir la constante de rigidez como un parámetro fenomenológico del material dado por

$$A = \frac{JS^2}{a} c \quad (1.10)$$

En esta expresión  $a$  es la constante de red y  $c$  representa la estructura cristalina del material, tomando valores de 1, 2 ó 4 para una celda cubica simple (SC), centrada en el cuerpo (BCC) o centrada en las caras (FCC) respectivamente. En general la constante de rigidez es un tensor (Guimarães, 2017).

### Longitud de intercambio

La ecuación 1.9 muestra que la energía de intercambio es proporcional al gradiente de la magnetización, lo que significa que mide el grado de uniformidad de la magnetización. Si la magnetización es totalmente uniforme, la energía de intercambio tiene un valor mínimo (correspondiente a  $E_{ex}^0$ ). Físicamente este término tendrá un efecto de rigidez sobre la orientación de los dipolos magnéticos, de forma que estos permanecen paralelos. La interacción de intercambio domina en un rango corto, es decir, entre momentos magnéticos vecinos, pero genera un efecto de mayor alcance, manteniendo la coherencia del estado hasta una distancia conocida como la longitud de intercambio ( $l_{ex}$ ). Dentro de este rango la magnetización es aproximadamente constante, y está determinada por (Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, 2000):

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M^2}} \quad (1.11)$$

### 1.4.2. Energía magnetostática

La energía magnetostática, o energía dipolar, es la energía generada por los dipolos de una muestra. Esta puede generar un campo que afecta el entorno externo del sistema o bien generar un campo que actúa sobre la muestra misma. La existencia de dipolos discretos en un sistema hace que cada uno de ellos genere un campo dipolar que actúa sobre los dipolos de la misma muestra. El valor neto de esta energía se conoce como campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_d$ . Es por esta razón que para disminuir la energía dipolar los espines forman trayectorias cerradas y así evitan la formación de este campo. En este último caso, es decir, si este campo es producido por la misma partícula, la energía magnetostática se denomina anisotropía de forma. De la ecuación de Maxwell  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  y de la ecuación 1.3 se obtiene la relación:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_d = -\nabla \cdot \mathbf{M} \quad (1.12)$$

La energía magnetostática  $E_{dip}$ , es determinada por la magnetización de la muestra que está inmersa en el campo desmagnetizante por la relación:

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} dV \quad (1.13)$$

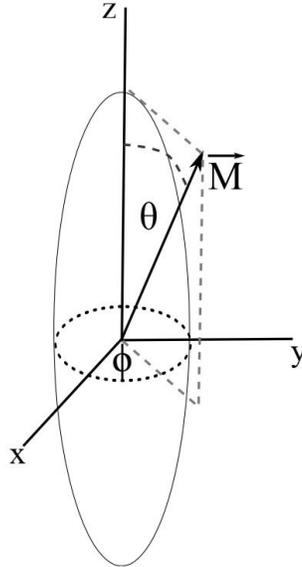
De las ecuaciones de Maxwell y en la ausencia de corrientes se tiene que  $\int \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dV \equiv 0$ , donde la integral se realiza sobre todo el espacio. Además, considerando la ecuación 2.13 se tiene que:

$$E_d = \frac{1}{2}\mu_0 \int_{\text{espacio}} \mathbf{H}_d^2 dV \quad (1.14)$$

Las ecuaciones 1.13 y 1.14 son equivalentes y ambas se pueden usar para calcular la energía dipolar. Ellas muestran que la energía dipolar depende fuertemente de la forma del sistema. En un cuerpo con forma elipsoidal el cálculo de esta energía es simple ya que el campo magnético es el mismo en cada punto de la muestra. Este resultado es válido también en la aproximación de las geometrías límites del elipsoide, tales como

una lámina delgada y un alambre o hilo. Si no hay campo externo aplicado, el campo desmagnetizante viene dado por la expresión

$$\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M} \quad (1.15)$$



**Figura 1.5:** Esquema de un elipsoide (esferoide) magnetizado en una dirección arbitraria.

Donde  $N_d$  es el factor desmagnetizante el cual depende de la forma del campo (y de la dirección de magnetización). Para distintas direcciones se tienen distintos valores del factor desmagnetizante. La energía dipolar se puede escribir en términos de 3 direcciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ , como sigue (Guimarães, 2017):

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_a M_a^2 + N_b M_b^2 + N_c M_c^2) \quad (1.16)$$

con  $a$ ,  $b$  y  $c$  tres direcciones perpendiculares entre sí. Además, se puede demostrar que  $N_a + N_b + N_c = 1$ . En un elipsoide con simetría rotacional en el ángulo  $\phi$ , es decir, con el semieje mayor en la dirección  $\hat{z}$  y los semiejes menores en el plano  $\hat{x} - \hat{y}$  (Figura 1.5), se pueden definir dos direcciones para los factores desmagnetizantes en función de la dirección del campo desmagnetizante generado ( $N_{\parallel}$  y  $N_{\perp}$ ). Si la magnetización de saturación forma un ángulo  $\theta$  con el eje  $\hat{z}$  y la proyección en el plano  $\hat{x} - \hat{y}$  forma un

ángulo  $\phi$  con el eje  $x$ , entonces se puede escribir la energía dipolar en función de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) como

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_{\perp} \sin^2 \theta + N_{\parallel} \cos^2 \theta) \quad (1.17)$$

| <i>Forma</i>         | <i>Dirección</i> | $N_d$ |
|----------------------|------------------|-------|
| Lámina               | $\perp$          | 1     |
| Lámina               | $\parallel$      | 0     |
| Cilindro ( $l/d=1$ ) | $\parallel$      | 0.27  |
| Cilindro ( $l/d=5$ ) | $\parallel$      | 0.04  |
| Cilindro largo       | $\parallel$      | 0     |
| Esfera               | --               | 1/3   |

**Tabla 1.1:** Factores desmagnetizantes para geometrías notables (Guimarães, 2017).

### Campo desmagnetizante

El campo desmagnetizante generado por la magnetización de la muestra se puede obtener de la cuarta ecuación de Maxwell para el caso estacionario y en ausencia de corrientes ( $\frac{d}{dt} \rightarrow 0, \mathbf{J} \rightarrow 0$ ). Como el rotor de  $\mathbf{H}_d$  es cero, este campo puede obtenerse como el gradiente del cierto potencial escalar conocido como el potencial desmagnetizante ( $U_d$ ).

$$\mathbf{H}_d = -\nabla U \quad (1.18)$$

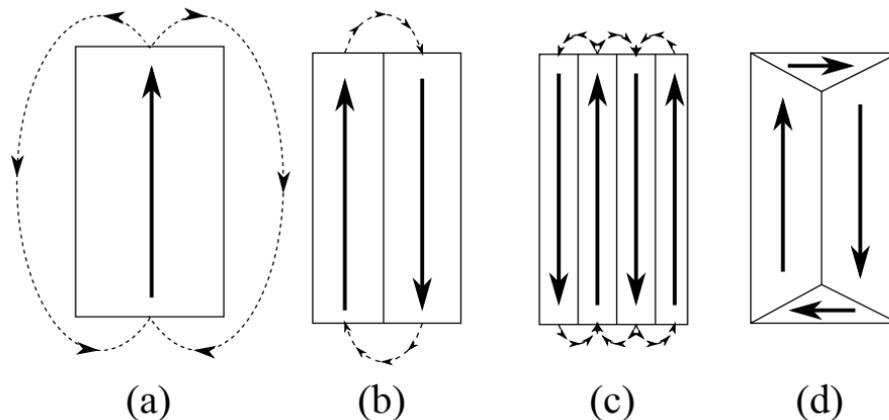
Para entender la fuente de este campo desmagnetizante se puede pensar como un análogo del campo eléctrico. Si se tiene un material con una polarización  $\mathbf{P}$  esta creara cargas eléctricas en la superficie del material. Estas cargas son las responsables de la creación de un potencial electrostático, descrito por la ecuación de Poisson (Jackson, 1999). En un material magnético ocurre un efecto similar, pero con la magnetización en vez de la polarización. Como  $\mathbf{M}$  es continua dentro del material, existe una carga magnetica efectiva  $\rho$  definida por la ecuación de Poisson como:

$$\nabla^2 U_d = \nabla \cdot \mathbf{M} = -\rho \quad (1.19)$$

Las condiciones de borde del problema de Laplace indican la continuidad de la función en la frontera y la discontinuidad de la primera derivada, es decir, un salto en el valor de la magnetización. Debido a esta discontinuidad aparecerán cargas magnéticas en la superficie del material con una densidad de carga  $\sigma$  (Jackson, 1999). Estas cargas son la fuente del campo desmagnetizante, que será opuesto a la magnetización del material. Así este término energético favorecerá que la magnetización sea paralela a las superficies.

Minimizar la energía dipolar se traduce en rotar los dipolos magnéticos de tal manera que creen el mínimo de cargas superficiales. Esto conlleva a que el material se subdivide en diferentes dominios orientados en direcciones opuestas, tal como se muestra en la *figura 1.5*. Este modelo fue propuesto por *Weiss* en el año 1907 (Weiss, 1907).

El balance entre la energía de intercambio y la energía dipolar será el responsable de la formación de los dominios magnéticos.



**Figura 1.6:** Esquema de campo desmagnetizante generado por diferentes configuraciones de dominios. (a) Monodominio, (b) y (c) multidominios, (d) dominios cerrados (Spaldin, 2010).

### 1.4.3. Energía de Zeeman

La energía de interacción de cada átomo interactuando con un campo magnético aplicado es:

$$e_z = -\vec{\mu}_m \cdot \mathbf{B} \quad (1.20)$$

donde  $\mu_m$  queda determinado por el factor de Landée ( $g$ ), el magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ) y el momento angular total ( $S$ ) como  $\mu_m = g\mu_B S$ . La energía total será la suma sobre todos los átomos de la partícula. Se puede escribir la energía en términos de una aproximación continua, asumiendo el límite termodinámico de un gran número de átomos. Considerando que la magnetización total se puede escribir como  $M = n\mu_m$ , donde  $n = N/V$  con  $N$  el número de átomos y  $V$  el volumen que los contiene, y considerando también la *ecuación 1.3* se obtiene:

$$E_z = \int_V e_z dV = -\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_a dV \quad (1.21)$$

Este término de energía presenta un mínimo cuando la magnetización está alineada con el campo magnético.

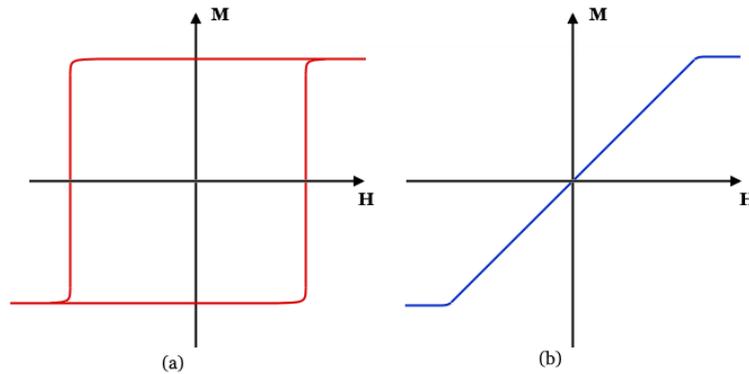
#### 1.4.4. Energía magnetoelástica

La energía magnetoelástica surge a partir de la magnetostricción. Cuando un ferromagneto está magnetizado se expande (o se contrae dependiendo del signo de la magnetostricción) en la dirección de la magnetización. Sin embargo, en los sistemas que se estudiarán en esta tesis no cambiará el tamaño de la partícula, lo que permite descartar esta contribución a la energía.

#### 1.4.5. Energía de anisotropía

La energía de una muestra magnética depende básicamente de la dirección de magnetización y de los ejes de la estructura. En un caso simple, la muestra tendrá una dirección en la cual la energía será mínima. La anisotropía magnética se origina a partir de varios factores. Estos factores pueden ser de origen cristalográfico, de la forma de la muestra o de la segregación atómica, entre otros. Esto es un reflejo del origen de la anisotropía, el cual es el acoplamiento espín-orbita de los electrones. Como ejemplo, la energía de intercambio es totalmente isotrópica, es decir, no depende de la dirección en la cual el material está magnetizado. Si no existiese otra contribución, los materiales magnéticos no presentarían una magnetización en ausencia de un campo aplicado a

una temperatura distinta de cero. Sin embargo, los materiales presentan direcciones faciales y difíciles de magnetización (*Figura 1.7*).



**Figura 1.7:** Esquema del comportamiento de la curva de histéresis en pequeñas partículas con el campo magnético aplicado (a) en la dirección fácil y (b) difícil magnetización.

La histéresis magnética se presenta debido a que existe cierta resistencia del material a ser magnetizado. No todas las direcciones son igualmente probables para la orientación de los dipolos magnéticos. De esta manera, mientras mayor sea el campo de anisotropía en una dirección, mayor será la coercividad de la histéresis medida con el campo externo aplicado en esa dirección. Las energías de anisotropía se expresan como una expansión en serie de potencias que considera la simetría de cristal. Ésta se escribe en función de los cosenos directores en relación con los ejes del cristal  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ . La energía de anisotropía es mucho menor que la de intercambio, por lo tanto, no contribuye mayormente a la energía total de un sistema, pero es la responsable de definir la dirección de la magnetización de un sistema.

### Anisotropía uniaxial

Esta anisotropía depende solo del ángulo entre la magnetización y un eje dado. Esta anisotropía se aplica comúnmente a sistemas hexagonales, donde el eje fácil de magnetización  $c$ , es el semieje mayor de la estructura. La energía de anisotropía por unidad de volumen tiene la forma:

$$\frac{E_u}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.22)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo que forma la magnetización con el eje de anisotropía. Dependiendo de la magnitud de las constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$  la muestra tiene un eje fácil (para  $K_1 > 0$ ), o un plano de fácil magnetización (para  $K_1 < 0$ ) (Guimarães, 2017).

### Anisotropía cúbica

Para un cristal cúbico, la forma más general que tiene la energía en términos de las potencias de las componentes reducidas de la magnetización (equivalentes a los cosenos directores) es:

$$\frac{E_c}{V} = K_{c0} + K_{c1}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) + K_{c2}(m_1 m_2 m_3)^2 + \dots \quad (1.23)$$

Sustituyendo los cosenos directores por las direcciones de simetría en un sistema cubico [100], [110], [111], se obtiene una expresión para la energía para estos tres casos:

$$\frac{E_{100}}{V} = K_{c0} \quad (1.24)$$

$$\frac{E_{110}}{V} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{4} \quad (1.25)$$

$$\frac{E_{111}}{V} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{3} + \frac{K_{c2}}{27} \quad (1.26)$$

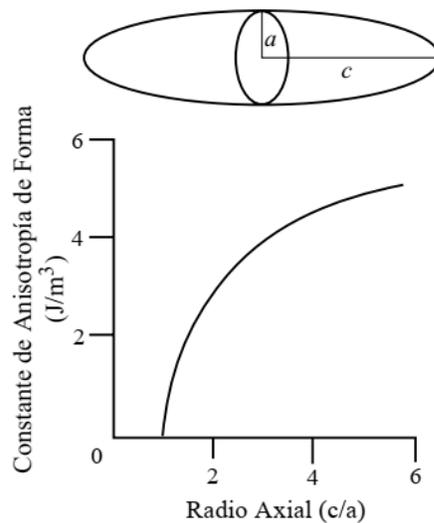
La energía de anisotropía para cada dirección viene dada por el área entre la curva de magnetización y el eje de la abscisa ( $M$ ). Las constantes de anisotropía  $K_{c0}$ ,  $K_{c1}$  y  $K_{c2}$  se pueden obtener de las áreas de las curvas obtenidas para cada dirección. Esta anisotropía se conoce también como anisotropía cristalina o magnetocristalina.

### Anisotropía de forma

Esta anisotropía surge de las propiedades magnetostáticas internas de la partícula. Esta anisotropía es una manera de escribir la energía dipolar interna de la partícula. Una partícula esférica no presenta anisotropía de forma y la dirección de magnetización, en ausencia de campo externo, queda determinada por su eje magnetocristalino fácil. Sin embargo, para una partícula no esférica la dirección de la magnetización está fuertemente afectada por su forma. Por ejemplo, en un elipsoide de

revolución uniformemente magnetizado se forman polos magnéticos libres en sus superficies. Como resultado se produce un campo desmagnetizante en el interior del elipsoide debido al potencial de estos polos libres. De esa manera se obtiene una energía de forma (dipolar) como la de la *ecuación 1.16*. Esta energía se puede escribir en función de los factores desmagnetizantes como se muestra en la *ecuación 1.17*. Esta energía se puede escribir cómo (Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, 2000):

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_x - N_z) \quad (1.27)$$



**Figura 1.8:** Constante de la anisotropía de forma para un esferoide prolato de Co (Spaldin, 2010).

donde  $N_x = N_y$ , y de aquí se define la constante de la energía de forma como  $K_f = \frac{1}{2} \mu_0 M_0^2 (N_x - N_z)$ . Si  $K_f > 0$ , se identifican los mínimos de energía para un elipsoide en la dirección y sentidos  $\pm \hat{z}$ . Para una constante  $K_f < 0$ , los mínimos de energía están en el plano  $\hat{x} - \hat{y}$ . Esta energía también contribuye a la memoria de los materiales magnéticos.

#### 1.4.6. Energía magnética.

Finalmente, y de la expresión de Gibbs (*ecuación 1.7*), la energía interna de un sistema magnético queda determinada por la interacción de intercambio, dipolar y anisotropías. Además, si aplicamos un campo externo debemos agregar la energía de Zeeman, de forma que en un sistema magnético la energía es un funcional de la magnetización de la forma:

$$E = U + E_z = E_{ex} + E_d + E_z + E_{ani} \quad (1.28)$$

A partir de esta ecuación, si se conoce la distribución de la magnetización dentro de la partícula ferromagnética, se puede calcular la energía total.

Esta tesis considera sistemas experimentales desde la síntesis hasta la caracterización microestructural, sus propiedades magnéticas y simulaciones micromagnéticas. Sin embargo, en esta tesis no se minimizará la energía en los sistemas en estudio. Las expresiones propuestas anteriormente, junto con las configuraciones magnéticas ideales, se utilizan como herramientas para la explicación de los resultados.

## Capítulo 2

### 2. Anodización, diseño y sistema de síntesis.

*Para lograr obtener nanoalambres magnéticos con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial se utilizarán membranas porosas de alúmina como substrato. Los nanoalambres se hacen crecer por medios electroquímicos dentro de los poros, adquiriendo la forma impuesta por el substrato. Por esta razón es importante controlar los parámetros geométricos del substrato de alúmina porosa a través de la síntesis de esta. En este capítulo se introducirá que es la alúmina porosa, como es utilizada para crear arreglos de poros ordenados en ella y controlar su crecimiento. De esta forma aplicar los conocimientos adquiridos para diseñar herramientas de laboratorio y control de dispositivos que sean capaces de realizar multianodización con el fin de obtener una capa de alúmina porosa modulada que será utilizada para electrodepositar material magnético en ella.*

#### 2.1. Membrana de alúmina porosa.

##### 2.1.1. Aparición de la capa porosa.

La reacción del aluminio en presencia de oxígeno atmosférico produce una capa delgada de óxido natural compuesta por alúmina amorfa (Diggle, Downie, & Goulding, 1969) ( $Al_2O_3$ ), el espesor de esta capa puede aumentar a través de procesos térmicos, químicos o electrolíticos. La anodización de aluminio consiste en la producción de esta capa de óxido en la superficie del aluminio en un medio electrolítico controlado electroquímicamente. EL medio electrolítico utilizado, es un medio ácido que disuelve parcialmente la alúmina que se está sintetizando. Si se utiliza un medio electrolítico que no disuelva la alúmina, se obtiene una capa uniforme de óxido, sin poros, en el proceso de anodización. En función del electrolito utilizado y su capacidad de disolver la alúmina se pueden obtener diferentes resultados.

- Si la alúmina no es soluble en el electrolito, el proceso terminará con una capa continua y aislante que actuará como aislante eléctrico y detendrá su crecimiento hasta un espesor límite (Hass, 1949).
- Si la alúmina es altamente soluble en el electrolito, esta se disolverá completamente en el electrolito sin dejar capa alguna.
- Si la alúmina es parcialmente soluble en el electrolito, genera un recubrimiento poroso sobre la superficie que va creciendo con el tiempo de anodización y puede llegar a tener unas cuantas micras de largo. Si se aumenta la concentración, cambia la conductividad del electrolito y la capacidad de disolver alúmina, por lo que al dejar este parámetro fijo se puede controlar el voltaje aplicado para la modulación del diámetro de los poros a través del eje axial.

Este último tipo de electrolito es el utilizado para anodizar por su capacidad de concentrar la disolución de la alúmina electroquímicamente para formar los poros y controlar su crecimiento. Soluciones comúnmente utilizadas para este propósito son de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico.

Este proceso electroquímico ha sido estudiado en el aluminio para utilizar las capas de alúmina porosa con el objetivo de sintetizar nanohilos con diferentes propósitos, que involucran estudios de ciencia básica, así como aplicaciones ingenieriles (cómo sensores, aplicaciones biomédicas, entre otros).

### **Estado del arte del proceso de anodización.**

En el año 1932 se sugirió que el recubrimiento poroso sobre la superficie del aluminio constituye a una capa barrera muy fina que cierra los poros (Setoh & Miyata, 1932), y en 1953 se dedujo que los poros tienen un ordenamiento hexagonal compacto además de que este modelo propuso una relación entre el espesor de la capa barrera con el voltaje de anodización (Keller, Hunter, & Robinson, 1953).

$$t_{cb} \approx \alpha V \quad (2.1)$$

Donde  $\alpha$  es una constante con un valor típico entre  $1,2 \leq \alpha \left[ \frac{nm}{V} \right] \leq 1,4$  y  $V$  es el voltaje aplicado. Entre los años 1970 y 1990 estas propiedades fueron confirmadas a través del uso del microscopio de transmisión por el grupo de *Manchester* (Wood, O'Sullivan, & Vaszko, 1968) (O'Sullivan & Wood, 1970) (Bailey & Wood, 1974) (Thompson & Wood, 1981) (Furneaux, Rigby, & Davidson, 1989).

Uno de los métodos más importantes en el control del crecimiento de la membrana de alúmina porosa fue realizado en 1995 (Masuda & Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, 1995) (Masuda, Yoda, & Osaka, (Masuda, Yoda, & Osaka, Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution, 1998), donde se propuso un método de doble proceso de anodización de aluminio, el cual presenta resultados de alúmina porosa con auto-ordenamiento de red de poros, paralelos entre ellos, perpendiculares a la superficie y homogeneidad en sus diámetros.

Hoy en día, varios grupos a nivel mundial trabajan en sistemas de alúmina porosa, intentando controlar su geometría para obtener sistemas magnéticos diseñados en ó sobre este sustrato (J L Palma, 2017) (Esmaeily, Venkatesan, Razavian, & Coey, 2013) (Salem, y otros, 2018)

### **Parámetros de síntesis de la alúmina porosa.**

Los parámetros a continuación permiten controlar la geometría básica de la alúmina porosa.

- **Metal para anodizar:** para la anodización se utiliza aluminio de alta pureza de superficie pulida. Para obtener una superficie suficientemente lisa se realiza un proceso de electropulido. Con esto se busca obtener membranas de alúmina anódica (MAA) homogéneas y sin imperfecciones que afecten su geometría durante el crecimiento de la alúmina (Lizarbe, 1984) . Para este proceso se utilizó *aluminium foil* 99,99% – *GoodFellow Company* recortado en láminas de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ .
- **Potencial de anodización:** Se ha comprobado que la geometría de los poros y la alúmina (Keller, Hunter, & Robinson, 1953) (O'Sullivan & Wood, 1970)

dependen del potencial de anodización. Al igual que el caso de la capa barrera en la *ecuación 2.1*, la separación de los poros ( $D$ ) depende del potencial según la siguiente relación.

$$D = kV \quad (3.2)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $k$  tiene el valor de  $2,5 [nm/V]$  y fue medida experimentalmente por Gösele *et. al.* (Li, Müller, Birner, Nielsh, & Gösele, 1999).

Además, a través de variaciones en el potencial de anodización durante el proceso es posible variar el diámetro del poro.

- **Tipo de electrolito:** El medio electrolítico según su conductividad y pH permiten rangos de potenciales de anodización y diferentes diámetros de poros respectivamente. Si se llegara a utilizar una solución para potenciales bajos (electrolito de alta conductividad) con voltajes altos, podría provocar roturas en la MAA.
- **Temperatura del electrolito:** Debido que para este caso la alúmina es parcialmente soluble en el electrolito, se debe mantener la temperatura por debajo de la temperatura ambiente para mantener esta condición (Lizarbe, 1984), de esta forma se evitan disoluciones locales donde la alúmina tuviese una rotura dieléctrica del óxido. Por otro lado, la temperatura tiene relación con la velocidad de crecimiento de la MAA, siendo más lento a temperatura más baja y viceversa.
- **Agitación del electrolito:** Es necesario que el electrolito este bajo constante agitación para mantener el pH y la temperatura homogéneos en la solución, y así evitar sobrecalentamientos locales. La agitación debe ser lo suficientemente fuerte para poder eliminar las burbujas de hidrógeno generadas por la anodización y permitir la difusión homogénea de iones por los poros (Jessensky, Müller, & Gösele, 1998).

## 2.2. Sistema de anodización.

Considerando todo lo visto con respecto a la anodización y control de la capa porosa, se han desarrollado herramientas para el laboratorio capaces de elaborar alúmina porosa con modulaciones mediante multianodización. Las herramientas orientadas a mejorar el control del proceso, y facilidad de uso, son; la celda de doble cámara para anodización y el programa de control de la fuente en base a LabView ®.

### **2.2.1. Celda de anodización de doble cámara.**

Como parámetros importantes para una correcta anodización están la temperatura del electrolito y la concentración homogénea de este mismo (agitación), se ha diseñado una celda de anodización de doble cámara que permite el paso de fluido refrigerante por una cámara exterior y realizar anodización en la cámara interior. Pensada para ser conectada a un recirculador que envía un flujo constante de refrigerante para mantener la temperatura de la cámara interior de la celda, y poder anodizar un área de  $70\text{mm}^2$  (figura 2.4).

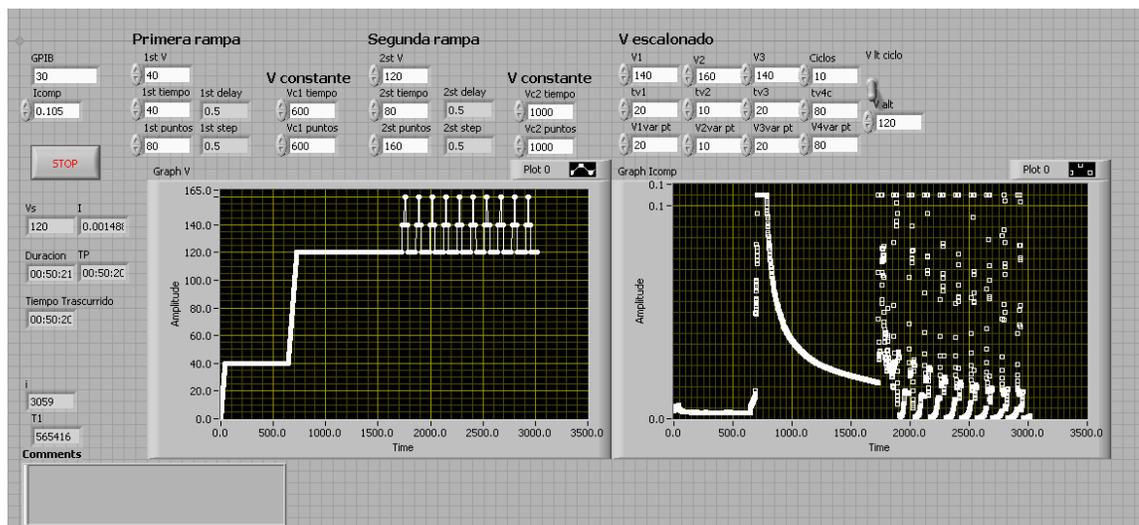
### **2.2.2. Control de anodización mediante LabView.**

El control de la geometría de la alúmina porosa se realiza mediante el potencial de anodización, del cual depende tanto el diámetro de poro y capa barrera, además, del tipo de anodización que puede ser suave o dura. A partir de esto y con el objetivo de realizar multianodizaciones, es necesario controlar la fuente de voltaje de forma programa durante el proceso. Para este caso se cuenta con una fuente *Keithley 2400* (22W) conectada a un computador por medio de una tarjeta de adquisición de datos para así ser controlado por medio del software LabView ®.

#### **2.2.2.1. Programación en bloque para multianodización.**

Utilizando LabVIEW ® fue posible desarrollar un *VI (Virtual Instrument)* que controla la fuente *Keithley 2400* de para poder generar y recopilar los parámetros deseados en el proceso de multianodización y de esta manera obtener las geométricas deseadas. El programa fue diseñado en base a una máquina de estados, que ejecuta una tarea específica hasta cumplir una serie de eventos y condiciones para pasar de un estado a otro.

El panel frontal del VI que funciona como interfaz gráfica de usuario permite configurar previamente la Multianodización en 5 etapas: Primera rampa, voltaje constante, segunda rampa, voltaje constante 2 y voltaje escalonado. En las primeras cuatro es posible configurar el voltaje, tiempo de etapa y puntos medidos, y en la última etapa es posible configurar un voltaje escalonado cíclico, como es necesario para generar modulaciones en los nanoporos. En la *figura 2.1* se presenta el panel frontal de VI utilizado para multianodizar nanoporos con modulaciones. Como elementos de lectura muestra gráficos de voltaje y corriente de anodización durante el proceso y tiempos de proceso (transcurrido, duración total).



**Figura 2.1:** Panel Frontal de programa de multianodización.

Al iniciar el programa solicitará generar un archivo de datos donde almacenará tiempo, voltaje y corriente de anodización mientras ejecuta el proceso y de ser necesario tiene un botón que detendrá el programa y la fuente de potencial.

### 2.3. Proceso de síntesis.

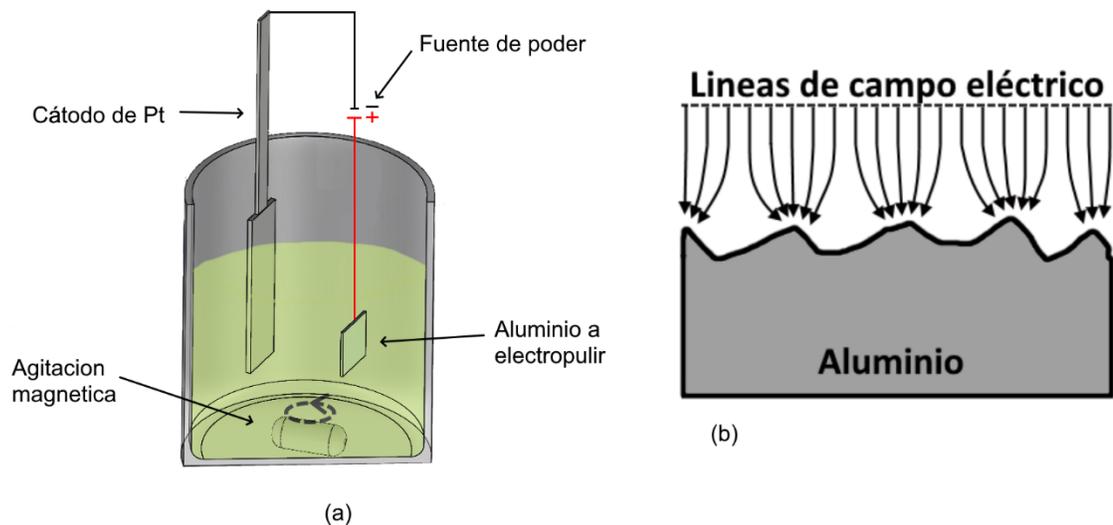
El proceso de síntesis de la alúmina porosa para este trabajo abarca desde la preparación previa de láminas de aluminio no pulidas hasta el obtener alúmina porosa con modulaciones a través de doble anodización.

### 2.3.1. Limpieza de superficie.

Las láminas deben ser sometidas previamente a una limpieza de superficial, debido a la sensibilidad del proceso ante imperfecciones. La limpieza inicial consiste en el desengrase y eliminación de contaminación superficial a través de la aplicación de detergente desengrasante, para luego enjuagarse con acetona y abundante agua destilada.

### 2.3.2. Electropulido de aluminio.

El electro-pulido permite obtener láminas de aluminio con una superficie lisa y con mínimas rugosidades. A través de la disolución concentrada en las imperfecciones superficiales del aluminio. Esto permite evitar concentraciones de campo eléctrico durante la anodización de aluminio.



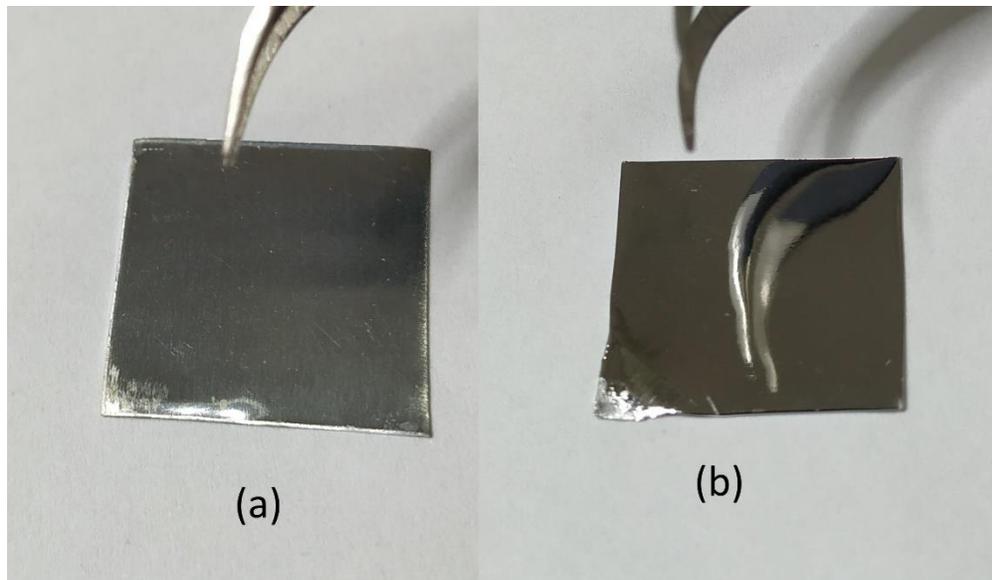
**Figura 2.2:** Esquema del montaje para electropulir, (b) Representación de cómo actúan las líneas de campo eléctrico en la superficie de la lámina de aluminio.

Como se presenta en la *figura 2.2.* el proceso se realiza en un electrolito compuesto de etanol ( $C_2H_5OH$ ) y ácido perclórico ( $HClO_4$ ) en una proporción de 3:1 respectivamente, donde el electrodo de trabajo (ánodo) es la lámina de aluminio y el cátodo una malla de platino.

A lo largo del proceso el campo eléctrico generado entre el platino y el aluminio se concentra en zonas de la lámina donde existen imperfecciones, acelerando la disolución del aluminio en esas zonas.

La reacción ocurrida en el aluminio calienta rápidamente el electrolito y la reacción ataca agresivamente su superficie pudiendo dañar el aluminio, por lo que es necesario utilizar un baño frío que mantenga la temperatura del electrolito estable, junto a eso es necesario una agitación constante y turbulenta para evitar calentamiento local en la superficie del aluminio, y mantener homogénea la concentración del electrolito.

Como procedimiento estándar se utilizó un voltaje de  $20V$  durante  $5 \text{ min}$  y la temperatura se mantuvo cercana a los  $\approx 0 - 6^\circ C$  utilizando un baño de hielo y agua. Además, se agita el electrolito para lograr evitar concentraciones de calor y la homogeneización del ácido. Esto último por medio de un agitador magnético. Luego del proceso las láminas de aluminio se limpian con abundante agua bidestilada y etanol para eliminar la solución del electro-pulido, así ya se encuentran en condiciones para ser anodizadas.



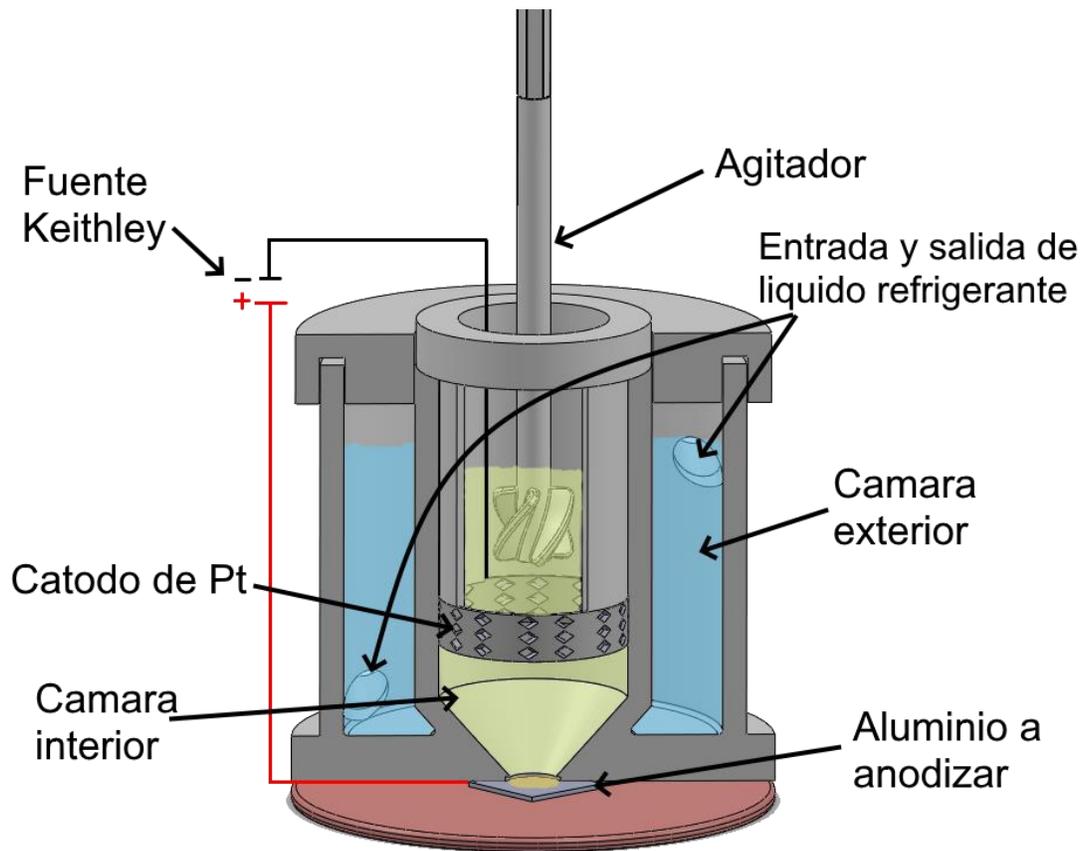
**Figura 2.3:** (a) Lámina de aluminio sin pulir y (b) lámina de aluminio electropulida donde se puede observar el reflejo de la pinza por la homogeneidad de la superficie.

## 2.4. Multianodización de aluminio.

Para las anodizaciones fue utilizado como electrolito una solución a 0.3M de ácido oxálico di-hidratado ( $H_2C_2O_4 + 2H_2O$ ), que tiene un rango mayor de voltajes de anodización para de pasar de anodización suave a dura. Y como se ve en la *figura 3.4* el aluminio pulido funciona como ánodo (a través de una placa de cobre) y una malla de platino como cátodo. El proceso se realizó a temperaturas entre 2°C y 6°C para evitar disolución excesiva de la alúmina a voltajes altos. La agitación del electrolito debe ser suficiente para mantener homogénea la solución y no generar burbujas, en este caso ~700rpm.

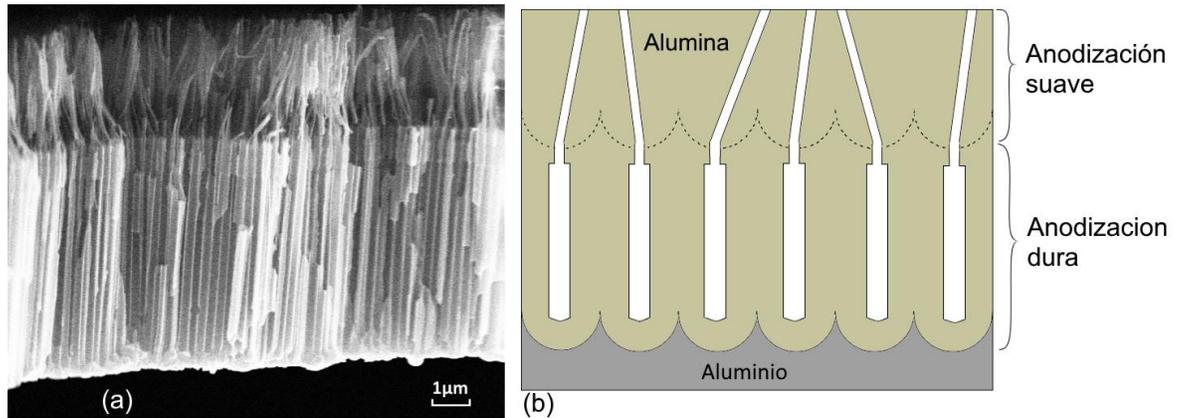
| <i>Electrolito</i> | <i>Concentración</i> | <i>Voltaje de anodización (V)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> |
|--------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| $H_2SO_4$          | 0.3M                 | 25 – 35                           | 0 – 2                   |
| $H_2C_2O_4$        | 0.3M                 | 40 – 160                          | 170 – 190               |
| $H_3PO_4$          | 0.3M                 | 170 – 195                         | 0 – 1                   |

**Tabla 2.1:** Condiciones generales de trabajo de ácidos para anodizar.



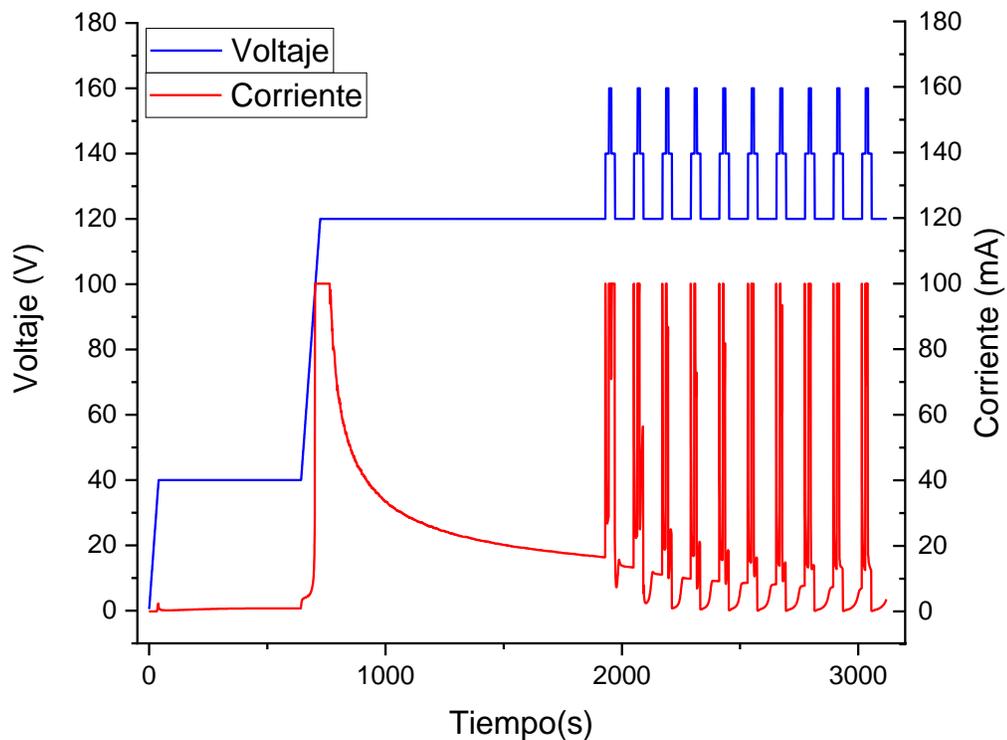
**Figura 2.4:** Esquema del sistema utilizado para multianodizar.

A través del programa de LabView previamente diseñado se controla la fuente *Keithley* 2400 para definir el voltaje de anodización en el proceso. Este programa permite un doble anodizado secuencial y generar modulaciones, primero realizando anodización suave y luego cambiando gradualmente a anodización dura para finalmente realizar saltos de voltaje que generarían modulaciones en los poros.



**Figura 2.5:** (a) Imagen SEM de una multianodización, (b) esquema representativo de la imagen SEM, donde se puede observar la diferencia entre ambos procesos.

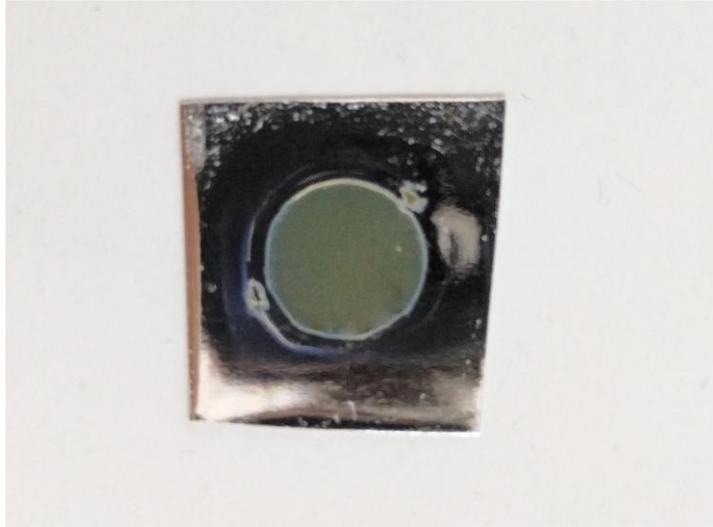
El proceso se lleva a cabo primero realizando un aumento de voltaje hasta  $40\text{ V}$  a  $1\text{ V/s}$ , y se mantiene constante  $600\text{ s}$  (anodización suave), lo suficiente para que la alúmina forme poros definidos de unas pocas micras. Luego el voltaje aumenta a la misma razón de antes hasta  $120\text{ V}$  donde se mantiene constante por  $1200\text{ s}$  (anodización dura) donde los poros se auto-ordenan y crecen más rápido. La corriente en este punto se encuentra estable para que los cambios de voltaje no afecten la alúmina. Los saltos de voltaje son de  $140\text{ V}$  por  $15\text{ s}$ ,  $160\text{ V}$  por  $5\text{ s}$ ,  $140\text{ V}$  por  $15\text{ s}$  y  $120\text{ V}$  por  $80\text{ s}$ , repetidamente 10 veces. De manera ilustrativa se puede observar los *gráficos 3.1* donde se aprecian el voltaje y corriente de una multianodización.



**Gráfico 2.1:** Gráfico voltaje programado y respuesta de corriente en función del tiempo de multianodización.

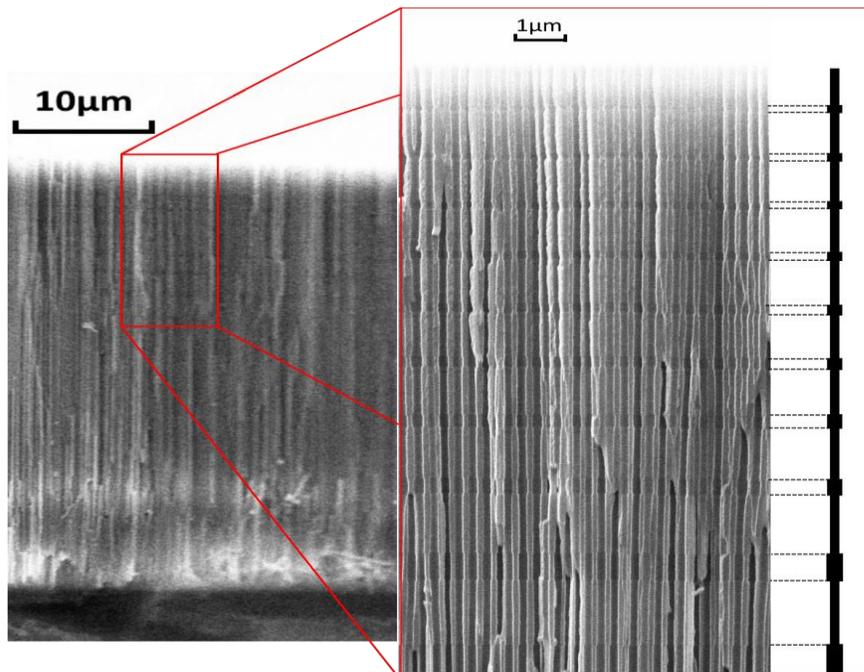
De esta manera el resultado de la multianodización será una estructura similar a la de la *figura 2.5. (a)* con modulaciones en el crecimiento de anodización dura. Con esta configuración es posible obtener una alúmina con  $\sim 40 \mu m$  de espesor con modulaciones en su eje axial.

Terminado el proceso de multianodización la lámina de aluminio es limpiada con etanol y abundante agua para no dejar residuos en la alúmina de ácido oxálico. En la *figura 2.6* se puede apreciar el resultado del proceso, donde el círculo opaco color amarillo claro es la alúmina.



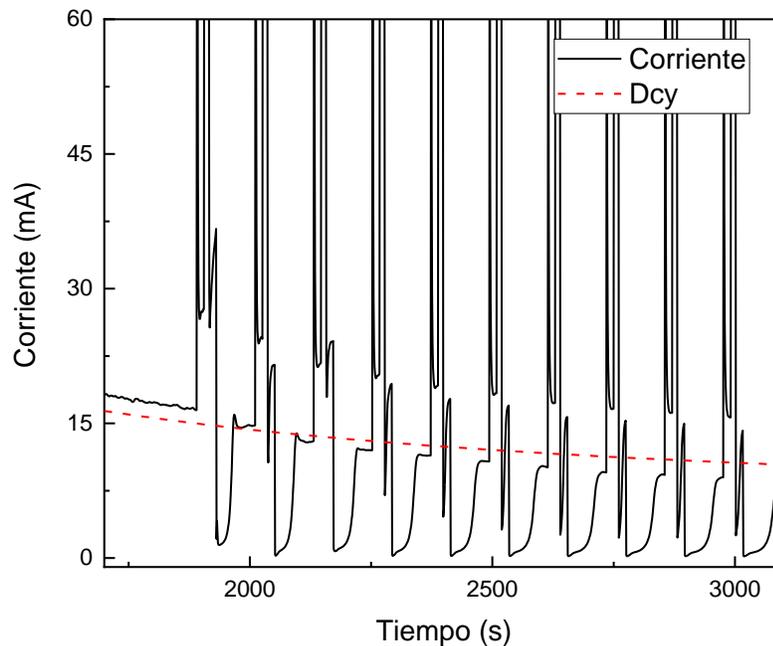
**Figura 2.6:** Lamina de aluminio multianodizada, el color característico de la alúmina formada por ácido oxálico es de color amarilla.

La figura 2.7 se muestra una imagen SEM de un corte de la alúmina, en el que se puede apreciar el ordenamiento de los poros y las modulaciones presentes en ellos. Como se mostró en el gráfico 2.1 la cantidad de modulaciones corresponden lo programado en el proceso anterior.



**Figura 2.7:** Imagen SEM del corte transversal de la alúmina porosa con modulaciones.

Además de observar modulaciones bien definidas es posible distinguir, y como muestra el esquema comparativo de la *figura 2.7*, que las distintas secciones cambian el largo a través del eje axial. Este fenómeno ocurre debido al comportamiento de la corriente durante la etapa de escalones de voltaje. El *gráfico 2.2* muestra como la corriente se comporta durante el crecimiento en las modulaciones, lo que muestra la relación que tiene la corriente con la velocidad de crecimiento de los poros durante el proceso.



**Gráfico 2.2:** gráfico de corriente de multianodización durante el crecimiento de las modulaciones. La línea punteada marca la tendencia de la corriente.

En el mismo gráfico, la línea punteada de color rojo muestra como el valor medio de la corriente va disminuyendo a medida que la alúmina va aumentando su espesor. La resistencia aumenta con el largo axial de los nanoporos, lo que produce esta disminución de la corriente, lo que conlleva a un comportamiento distinto del proceso de anodización que se ve reflejado en secciones de la alúmina con distinto largo.

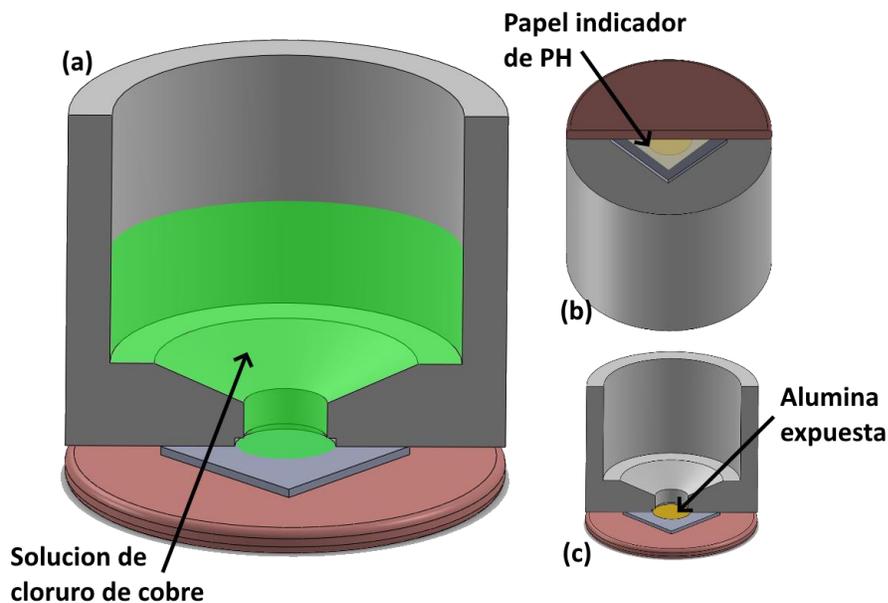
## **2.5. Crecimiento de arreglos de nanohilos magnéticos por electrodeposición**

La deposición electroquímica implica la reducción de los iones de un metal en un electrolito como solución acuosa. Para reducir los iones del electrolito es necesario que cierta cantidad de electrones sean aportados, y utilizando una fuente de alimentación externa es posible realizar una deposición electrolítica a uno de los electrodos. A este proceso se le llama electrodeposición. Mediante esta técnica se han hecho crecer nanohilos de cobalto en las estructuras sintetizadas en el aluminio anodizado.

### **2.5.1. Preparación de alúmina porosa para electrodeposición.**

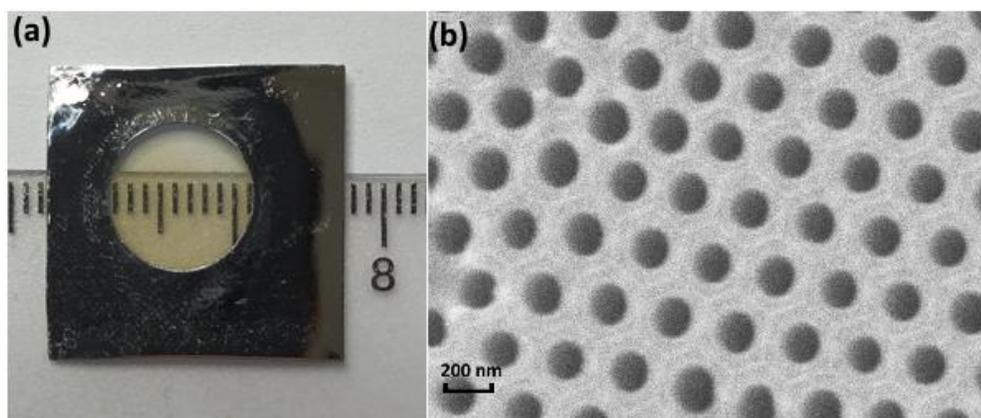
Para la electrodeposición es necesario que la alúmina porosa se vuelva una membrana de poros abiertos por ambos lados, y para esto se debe remover el aluminio metálico que tapa la cara opuesta a la anodizada y disolver la capa barrera de la alúmina.

Primero para eliminar el aluminio metálico se realiza un ataque químico selectivo, mediante una solución compuesta de 3.6 gr de cloruro de cobre di-hidratado ( $CuCl_2 \times 2H_2O$ ), 50 ml de ácido clorhídrico y 100 ml de agua bidestilada. Esta solución únicamente reaccionara con al aluminio metálico, ocasionando una reacción exotérmica agresiva que se controla a través de un baño frío para ralentizarla y no ocasionar daño a la alúmina. La remoción del aluminio metálico se realiza en una celda de teflón, como se muestra en la *figura 2.8*, con la cara de aluminio expuesta al orificio de la celda y un papel indicador de pH por el lado de la alúmina (*figura 2.8b*). Al cabo de 20 min a una temperatura de 30°C la reacción se detiene dejando expuesta la alúmina.



**Figura 2.8:** Esquema de eliminación de aluminio metálico opuesto a la alúmina porosa.

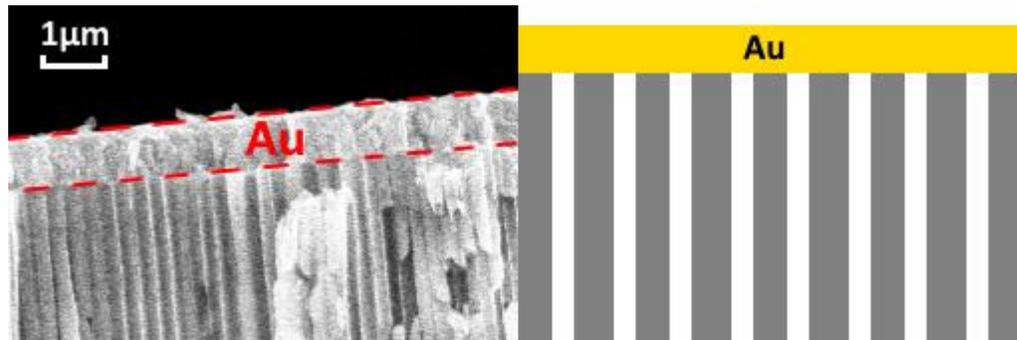
Luego para eliminar la capa barrera de la alúmina se utiliza una solución acuosa de ácido fosfórico al 10% a  $35^{\circ}\text{C}$ , en la misma celda de remoción de aluminio metálico. Como la alúmina es semi transparente (*figura 2.9*) es posible ver el papel pH, que servirá como indicador si los poros han abiertos o no. Aproximadamente el papel cambia de color aproximadamente en  $\sim 35 \text{ min}$ .



**Figura 2.9:** (a) Alúmina porosa posterior a la remoción de aluminio metálico. (b) Imagen SEM de capa barrera abierta, donde se puede observar el ordenamiento hexagonal de los poros en la alúmina.

Para terminar la preparación de la alúmina para el electrodeposición es necesario cubrir la cara recién abierta de la lámina con una película continua de oro ( $\text{Au}$ ), de esta forma

crear un contacto metálico que será uno de los electrodos de la deposición. Esto se realiza mediante pulverización catódica (*Sputtering*), logrando una capa de  $1\mu m$  de espesor.



**Figura 2.10:** A la izq. Imagen SEM de película de oro depositada para hacer de electrodo y a la der. su forma esquemática.

### 2.5.2. Control del largo de los nanohilos.

Michel Faraday definió en 1843 definió las leyes de la electrolisis que describen la relación entre la carga que pasa por el circuito y la cantidad de material depositado durante la electrodeposición en los electrodos.

- La masa de un material depositado en un electrodo es directamente proporcional a la carga que ha fluido por dicho electrodo.
- Las masas de distintas sustancias depositadas por una misma carga son directamente proporcionales a valencias que poseen en cuando están en forma irónica.

Estas leyes indican que la carga que ha fluido por la celda debe coincidir con la carga aportada por los átomos que reaccionan en cada electrodo y se puede resumir en la ecuación:

$$\int_0^t I dt = neN_A \frac{m}{M}$$

Siendo  $I$  la intensidad de corriente,  $t$  la duración de la electrodeposición,  $N_A$  el número de Avogadro,  $m$  la masa depositada,  $M$  el peso atómico de la sustancia,  $n$  su valencia y

$e$  la carga del electrón. Se puede tomar en cuenta que  $eN_A$  se le conoce como constante de Faraday ( $F$ ).

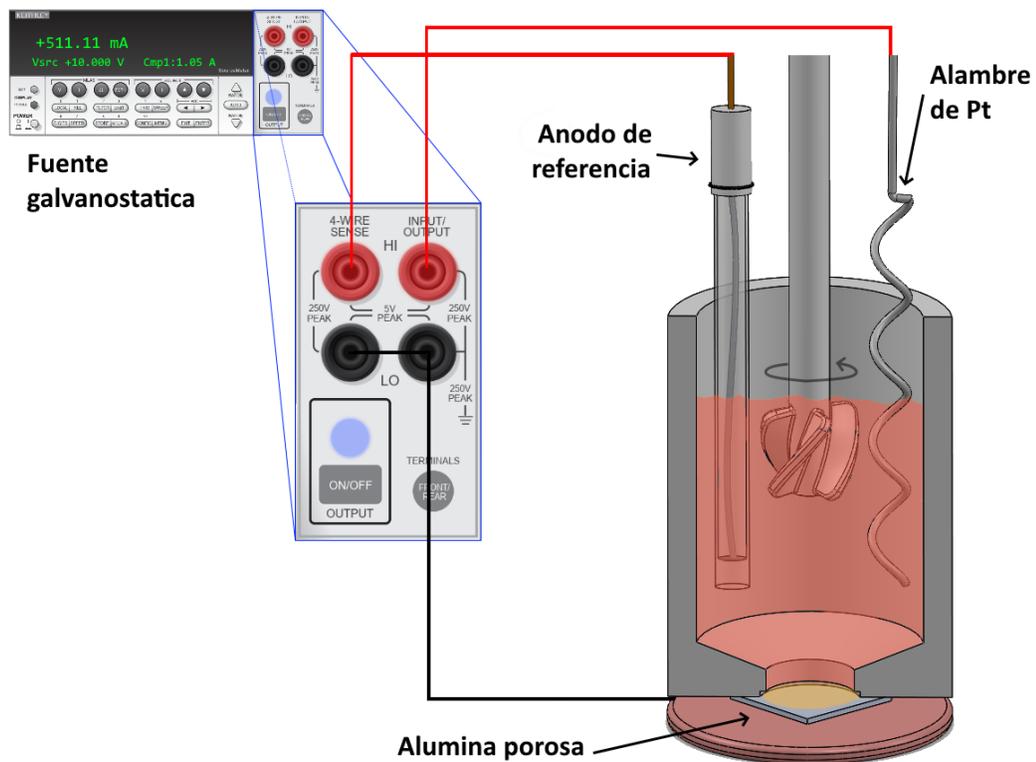
Así la deposición de material puede representarse por la siguiente ecuación:

$$It = nFm/M$$

De esta manera se puede determinar la cantidad de material que pudo haberse depositado a través de la electrodeposición.

### **2.5.3. Control del largo de los nanohilos.**

La fuente de alimentación utilizada para la electrodeposición es utilizada como una fuente de corriente constante. El método para electrodepositar en la alúmina porosa consiste en un sistema voltamperométrico de electrolisis donde existen un electrodo de trabajo ( $ET$ ) como la alúmina, un electrodo auxiliar ( $EA$ ) y un electrodo de referencia ( $ER$ ) para medir la corriente y el sobre potencial de los dos primeros, como se muestra en la *figura 2.11*.



**Figura 2.11:** montaje experimental de la electrodeposición de Co en la alúmina porosa.

Los parámetros que influyen en la electrodeposición considerados son:

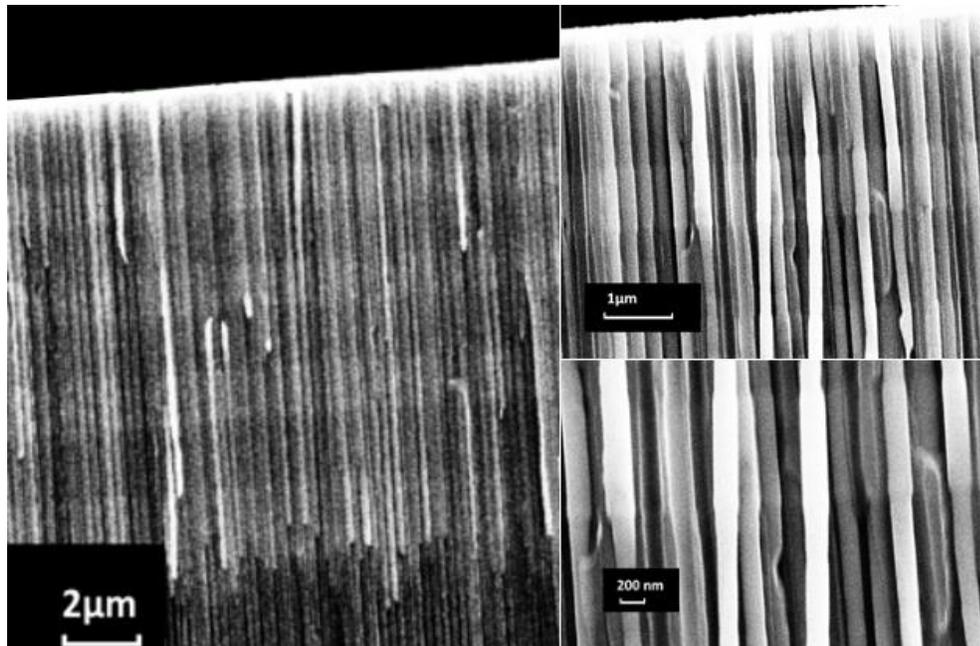
- La temperatura que influye en la velocidad de difusión de los iones del electrolito como en la difusión de los átomos ya reducidos en la superficie del sustrato.
- La agitación del electrolito favorece la difusión de iones en este e intenta mantener el constante tanto su concentración y el pH en la interfaz electrolito-sustrato.
- El valor del pH de la solución de modo que si es muy alto la presencia de iones OH en los iones metálicos puede dificultar la deposición, y si es muy bajo el desprendimiento del hidrogeno puede ser considerable en el cátodo dificultando igualmente la deposición.
- La composición del electrolito que según estas variaran las concentraciones de sus reactivos en el depósito.

- El potencial aplicado en la deposición determina la cantidad de material depositada en el sustrato.

Para la electrodeposición se utiliza una solución compuesta con 2.8 g de Sulfato de Cobalto 7-Hidratado ( $CoSO_4 \times 7H_2O$ ), 0.6 g de Ácido Bórico ( $H_3BO_3$ ) y rellenada con agua bidestilada para 100 mL de solución. Durante el proceso se agita la solución a 400rpm y la temperatura de esta se mantiene alrededor  $\sim 26^\circ C$ . Las deposiciones son realizadas con una corriente por área de  $5 mA/cm^2$  constante durante el proceso.

#### 2.5.4. Caracterización estructural de los nanohilos modulados de cobalto.

El sistema de electrodeposición permite controlar la deposición de cobalto a través de la carga portada al electrodo o por tiempo de deposición. Para este caso se depositó 15 C de carga, formando nanohilos con sus modulaciones en la alúmina porosa (figura 2.12).



**Figura 2.12:** Imagen SEM de resultado de la electrodeposición de Co con resultados de nanohilos con modulaciones en su largo.

A través de la observación por SEM los nanohilos formados tienen un largo de  $12 \mu m$  de largo como se muestra en la *figura 2.12* con segmentos de diámetros menores y mayores de  $170 nm$  y  $220 nm$  correspondientemente. Los segmentos a lo largo del eje tienen largos cercanos a los  $\approx 1.3 \mu m$  sin ninguna variación significativa como la que existe en la *figura 2.7.* que muestra una multianodización previa al sistema completo implementado.

## Capítulo 3

### 3. Caracterización magnética y simulaciones micromagnéticas.

#### 3.1. Caracterización magnética de arreglos de nanohilos.

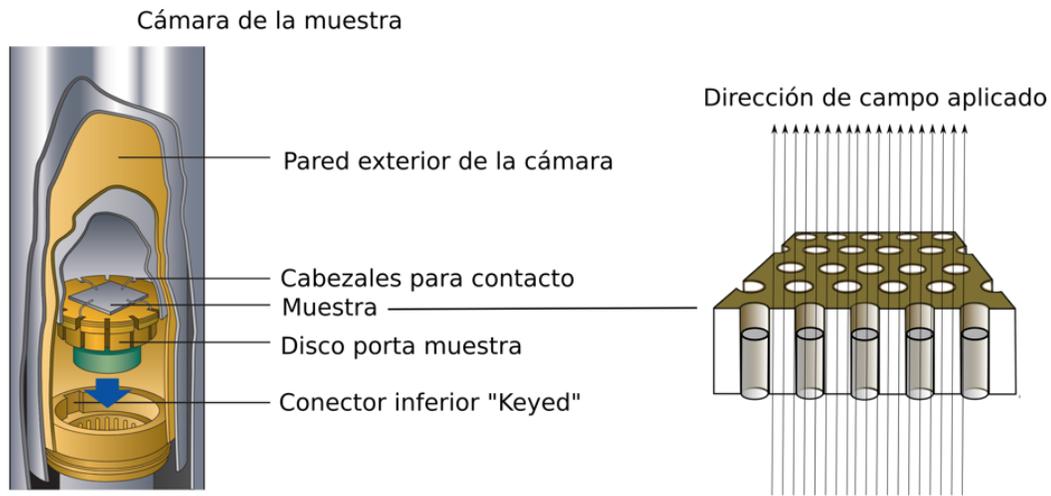
##### 3.1.1. Sistema de medición de propiedades magnéticas.

Para investigar las propiedades magnéticas de los arreglos de nanoalambres se utilizó magnetometría del tipo VSM (del inglés *Vibrating Sample Magnetometer*). En un equipo del tipo VSM la muestra magnética, inmersa en un campo magnético constante, se hace vibrar mecánicamente y produce una variación en el campo magnético inducido en las bobinas receptoras. Esto produce una diferencia de señal la cual es monitoreada y procesada a través de un amplificador Lock-In y un ordenador. Los ciclos de histéresis se realizaron con el campo externo aplicado en el eje principal de los nanohilos.

Específicamente el modelo de magnetómetro que se utilizó es el modelo Dyna-Cool® de la compañía Quantum Design. Este modelo es un PPM System (*Physical Properties Measurement System*), el cual incorpora VSM, capacidad calórica, medición de transporte eléctrico del tipo AC & DC, refrigeración continua con He3, Refrigerador de Dilución, transporte térmico, susceptibilidad AC, entre otras. En el equipo se utilizó el modo VSM a diferentes temperaturas donde el rango de las propiedades medidas se enmarcan en la siguiente tabla.

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Rango de temperatura          | 1.8 a 400 K, @ 60Hz.                    |
| Estabilidad de la temperatura | */- 0.1% para T<20K, +/- 0.02% T>20K    |
| Rango y orientación de campo  | Longitudinal +- 9T                      |
| Uniformidad de Campo          | +/- 0.01% en 3cm sobre el eje principal |
| Resolución de campo máxima    | 0.016mT                                 |
| Espacio en el porta-muestra   | 2.5 cm (diámetro)                       |

**Tabla 3.1:** especificaciones técnicas del modelo Dynacool (Qdusa, 2019).



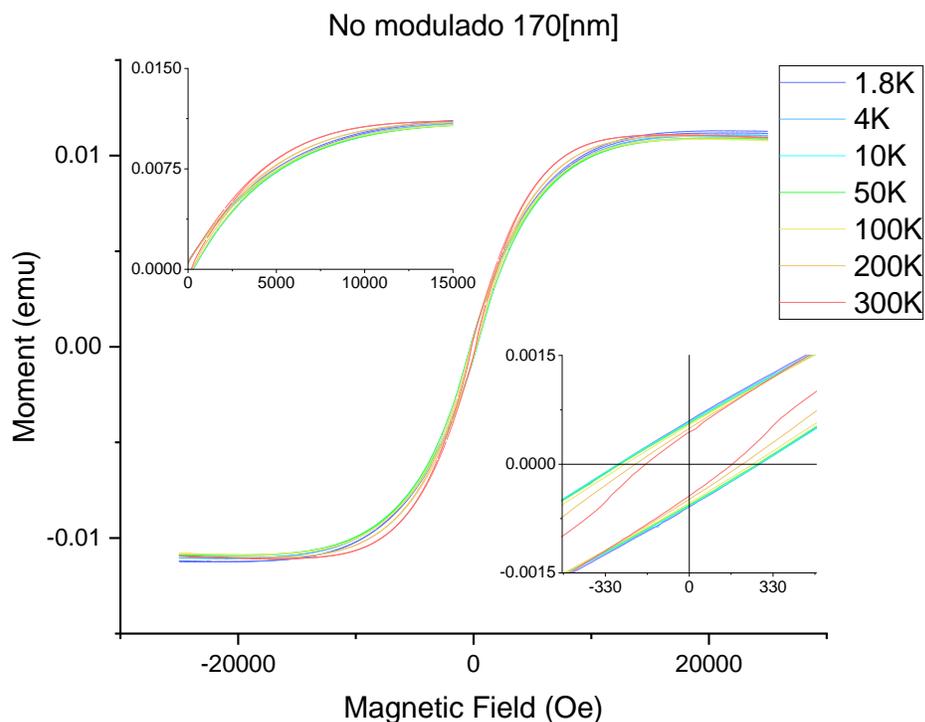
**Figura 3.1:** Montaje de la muestra en el VSM (izquierda) [1], y muestra de nanohilos dónde se visualiza el campo externo aplicado en la dirección del eje principal de los nanohilos.

El efecto magnético esperado en las muestras es de saltos discretos en las curvas de histéresis debido al confinamiento geométrico de los dominios magnéticos, sin embargo, para observar esto se necesita reducir las dimensiones de las nanoestructuras sintetizadas o aumentar enormemente la anisotropía del material. Al medir las muestras a una temperatura de 300K no se observaron estos saltos discretos en la curva de histéresis, por lo que se determinó observar el comportamiento de la histéresis magnética a bajas temperaturas, para buscar la aparición de saltos discretos en la magnetización.

### 3.1.2. Análisis y análisis de las mediciones magnéticas.

Para hacer las mediciones se montó la muestra en el VSM de la manera que se muestra en la *figura 3.1*. Las muestras se midieron a distintas temperaturas desde 1.8 K hasta 300 K. Se midió una muestra modulada con una sección de diámetro menor de 170 nm y una sección con diámetro mayor de 220 nm, donde las secciones del nanohilo de cobalto tienen la modulación de su diámetro a través del eje axial. Esta muestra contiene la geometría mostrada en la *figura 2.12* y la *figura 3.5* con un largo de 8.73  $\mu\text{m}$ . Otra muestra medida corresponde a una muestra de un nanohilo recto con 170 nm de diámetro (sin modulaciones) y con 12  $\mu\text{m}$  de largo. Ambos arreglos de nanohilos tienen un volumen cercano a 1  $\mu\text{m}^3$  por cada nanohilo (el nanohilo modulado contiene un volumen de 0.91  $\mu\text{m}^3$  y el nanohilo recto de 1.09  $\mu\text{m}^3$ ).

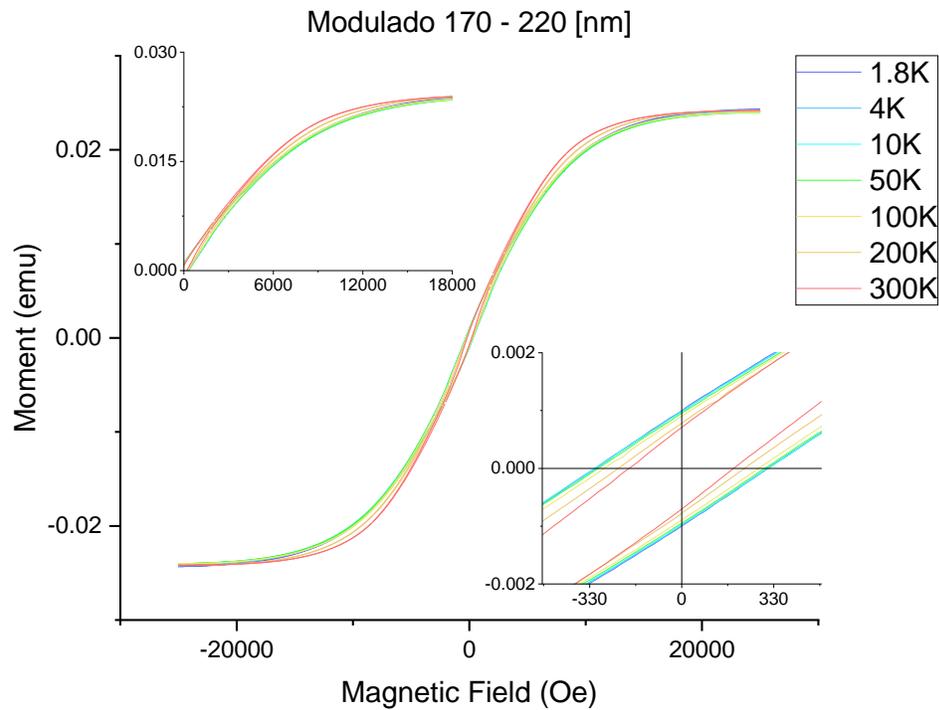
La *figura 3.2* muestra las curvas de histéresis para los nanohilos de cobalto sin modulaciones, y con un diámetro de  $170\text{ nm}$ . Las curvas de histéresis no están normalizadas y se observa que no existe un aumento del momento magnético a medida que la temperatura disminuye. La anisotropía de este arreglo de nanohilos cambia en función de la temperatura, dónde se observa una mayor anisotropía a través del eje principal del nanohilo a temperatura ambiente (*figura 3.2* insertada arriba a la izquierda). El campo coercitivo de este tipo de muestras aumenta a medida que la temperatura disminuye (*figura 3.2* insertada abajo a la derecha).



**Figura 3.2:** Curvas de histéresis para un arreglo de nanohilos rectos (sin modulaciones) con un diámetro de  $170\text{ nm}$ .

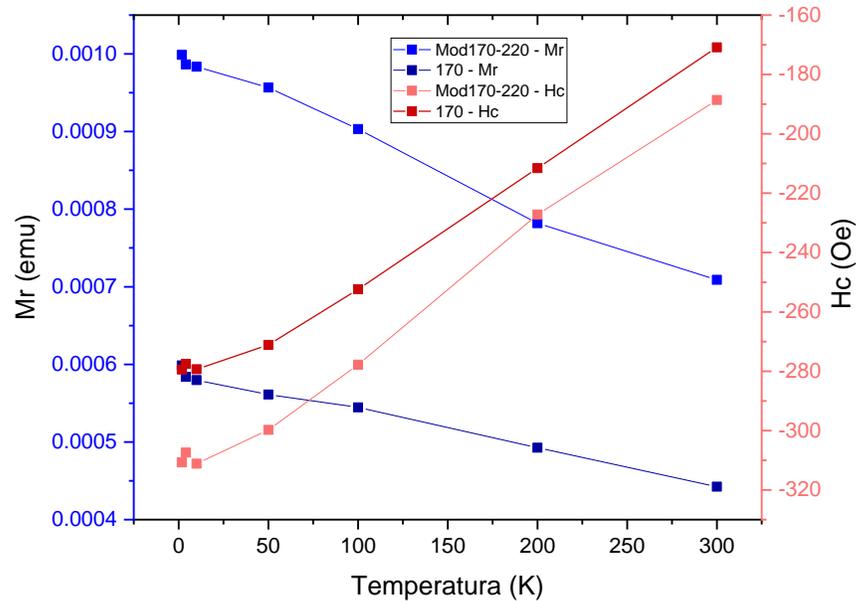
La *figura 3.3* muestra las curvas de histéresis para los nanohilos de cobalto con modulaciones, y con un diámetro de  $170\text{ nm}$  para las secciones con diámetro menor y de  $220\text{ nm}$  para las secciones con diámetro mayor. Las curvas de histéresis no están normalizadas y se observa que no existe un aumento del momento magnético a medida que la temperatura disminuye. La anisotropía de este arreglo de nanohilos cambia en función de la temperatura, dónde se observa una mayor anisotropía a través del eje

principal del nanohilo a temperatura ambiente (*figura 3.3 insertada arriba a la izquierda*). El campo coercitivo de este tipo de muestras aumenta a medida que la temperatura disminuye (*figura 3.3 insertada abajo a la derecha*).



**Figura 3.3:** Curvas de histéresis para un arreglo de nanohilos con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial, con un diámetro de 170 nm para las secciones con menor diámetro y un diámetro de 220 nm para las secciones con mayor diámetro.

Para comparar los resultados, se muestra una gráfica del comportamiento del campo coercitivo y la magnetización remanente en función de la temperatura para ambos sistemas, el modulado y el no-modulado. Para ambos sistemas se observa que el campo coercitivo aumenta cuando la temperatura disminuye, con valores de campo coercitivo mayores para la muestra modulada. A 300 K se observa una diferencia de al menos 20 Oe, mientras que a 1.8 K la diferencia de campo coercitivo es cercana a 35 Oe. Los valores de remanencia aumentan con la disminución de la temperatura, y se observa un incremento significativo en la remanencia para la muestra modulada comparada con la no-modulada.



**Figura 3.4:** Comportamiento de la magnetización remanente y campos coercitivos en función de la temperatura para las muestras no moduladas y para las muestras moduladas.

Los cambios en los valores de magnetización remanente y en el campo coercitivo pueden ser atribuidos al aumento de las interacciones entre elementos en los arreglos de nanohilos. Cuando se tiene un nanohilo sin modulaciones aislado, se espera (de manera ideal) un comportamiento bi-estable en la curva de histéresis, es decir, una curva de histéresis cuadrada, con dos posibles estados magnéticos. Al momento de incluir otro nanohilo, se espera que interactúen magnetostáticamente de manera de que aparezca un escalón (idealmente hablando) en la curva de histéresis. De esta manera al incluir millones de elementos, como en el caso experimental, se espera que la curva de histéresis presente una reversión más suave y menos abrupta. Esto se ve reflejado en la magnetización remanente, que disminuye desde un valor máximo (1 para el caso de una magnetización normalizada) a valores menores que uno debido a la interacción magnetostática. Este modelo fue propuesto por Laroze. Et. al. (Laroze, y otros, 2007).

Para nuestro caso, esperamos un comportamiento de este estilo para los nanohilos sin modulaciones. Y para el arreglo con modulaciones se espera que la interacción entre segmentos sea mucho mayor, debido a que cada segmento del nanohilo se puede considerar como un nanohilo de menor largo (cercano a  $1.3 \mu\text{m}$ , como

se muestra en la *figura 3.5*). Esto conlleva a pensar que la magnetización remanente para el arreglo de nanohilos modulados sea menor que la magnetización remanente del arreglo no modulado. Sin embargo, el efecto experimental observado en este caso es el contrario del esperado, donde se observa que la magnetización remanente del arreglo de nanohilos modulados es mayor en todo el rango medido de temperaturas.

Para poder explicar el efecto observado se realizaron simulaciones micromagnéticas, mediante el software Oommf®, en dónde se estudiaron las propiedades magnéticas de un nanohilos modulado aislado y de un nanohilo considerando las interacciones de los primeros vecinos más cercanos por medio del código extendido de condiciones de borde periódicas en 2 dimensiones (2D PBC Oommf extended code (Wang, Mu, Zhang, Liu, & Wang, 2009)).

### **3.2. Simulaciones micromagnéticas.**

#### **3.2.1. Micromagnetismo Numérico y OOMMF.**

Además del estudio experimental, que involucra la síntesis y medición de las propiedades magnéticas de nanoestructuras, este trabajo de tesis abarca una sección que contiene simulaciones micromagnéticas. Las simulaciones micromagnéticas entregan información acerca de los procesos de reversión que ocurren en cada elemento individual, así como de un sistema que contiene diversos elementos. Realizar estudios del comportamiento magnético de nanopartículas es una tarea difícil, debido a que estas partículas pueden contener cerca de  $10^8$  momentos magnéticos o más, todos ellos interactuando entre sí mediante interacciones dipolares de largo alcance. En total tendríamos del orden de  $10^{16}$  interacciones, un número imposible de tratar. Para simplificar los cálculos o simulaciones numéricas, no se toman en cuenta los detalles microscópicos de las estructuras atómicas y se considera al material (desde un punto de vista macroscópico) como un continuo (Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Second Edition (reprinted), 2007) (Brown, 1963). En esta aproximación el volumen de la muestra magnetizada se divide en un conjunto de volúmenes infinitesimales  $dV$ . Cada elemento de volumen contiene un gran número de momentos magnéticos de la red. Sin embargo, el elemento de volumen es lo suficientemente pequeño para que la magnetización varíe muy lentamente dentro de él. La

magnetización del elemento  $dV$  se aproxima a una magnetización uniforme, y en este punto el volumen pasa a estar compuesto por elementos de volumen, cada uno de ellos con magnetización uniforme. De esta manera se define la magnetización  $M(r)$  del elemento de volumen en una posición  $r$  y el momento magnético de éste como  $M(r)dV$ .

A continuación, se presentan muy resumidamente las bases del micromagnetismo.

### 3.2.2. Ecuación Diferencial de Brown.

El problema de resolver la ecuación (2.28), se basa en encontrar  $m(r)$  de tal manera que la energía total sea un mínimo. Brown (Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Second Edition (reprinted), 2007) (Brown, 1963) minimizó esta energía considerando una pequeña variación del vector de magnetización alrededor de  $m_0$ , limitada por la restricción de que la magnitud de  $m$  debe ser igual a 1. De esta manera obtuvo una ecuación diferencial dada por

$$\mathbf{m} \times \left( 2A\nabla^2 \mathbf{m} + M_0 \mathbf{H} - \frac{\partial \omega_0}{\partial \mathbf{m}} \right) = 0 , \quad (3.1)$$

donde  $H$  es la suma del campo aplicado más el campo dipolar. Esta ecuación implica que el torque es cero en todas partes y que la magnetización es paralela a cierto campo efectivo dado por

$$\mathbf{H}_{ef} = \frac{2A}{M_0} \nabla^2 \mathbf{m} + \mathbf{H} - \frac{1}{M_0} \frac{\partial \omega_0}{\partial \mathbf{m}} . \quad (3.2)$$

Para resolver la ecuación se utilizan condiciones de borde que tienen relación con la anisotropía superficial, comúnmente despreciada.

### 3.2.3. Ecuación Dinámica (LLG)

La dependencia de la magnetización con el tiempo se puede obtener directamente de la precesión de la magnetización en un campo magnético, considerando el campo efectivo (ecuación 3.2). Otros métodos pueden utilizarse para derivar el mismo resultado (Brown, 1963), el cual es

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} \quad , \quad (3.3)$$

donde  $t$  es el tiempo y  $\gamma_0$  es la razón giromagnética. En cierto sentido, la *ecuación 3.1* se puede considerar como un caso particular de la *ecuación 3.3* cuando no hay variación temporal. Esta ecuación representa una precesión no amortiguada de la magnetización. Sin embargo, es un hecho experimental que la magnetización decae en un tiempo finito. El amortiguamiento no ha sido derivado teóricamente aún y debe ser añadido como un término fenomenológico. Una manera de añadir el término es modificar la *ecuación 3.3* como

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_0 \mathbf{M} \times \left( \mathbf{H}_{ef} - \eta \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \quad , \quad (3.4)$$

donde  $\eta$  es un parámetro fenomenológico de amortiguación. Esta ecuación se conoce como la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG).

#### 3.2.4. El software OOMMF (Object oriented Micromagnetic Framework).

Para realizar simulaciones basadas en el micromagnetismo se utiliza un software para resolver la ecuación dinámica (LLG). OOMMF (sigla del inglés Object Oriented MicroMagnetic Framework) es un proyecto de la ACMD (sigla del inglés Applied and Computational Mathematics Division) de ITL/NIST, en una colaboración cercana con  $\mu$ MAG, con el propósito de desarrollar programas y herramientas portables, extensibles y de dominio público para problemas que involucran la aproximación micromagnética. El programa comienza con código C++ con una interface Tcl/Tk. El código funciona con los siguientes parámetros de entrada:

- **Características del material:** Parámetros tales como magnetización de saturación  $M_s$  (A/m), constante de stiffness  $A$  (J/m), anisotropía uniaxial, cúbica y constantes de anisotropía junto con el manejo de las direcciones de la anisotropía y el manejo de la constante de damping para simulaciones que requieren ver dinámica en tiempo real de los momentos magnéticos.
- **Tipo de Magnetización:** Dentro de este parámetro sólo se utilizó el tipo de

magnetización constante (ConstMag).

- **Geometría:** Manejo del volumen total, así como el de la celda unitaria (elemento de volumen  $dV$  descrito anteriormente). Existe la opción (utilizada en esta investigación) de leer plantillas pre-diseñadas tanto para simulaciones 2D como 3D.
- **Magnetización inicial:** Permite el manejo de la configuración inicial de la magnetización.
- **Campo externo aplicado:** permite el manejo de los campos aplicados, así como el intervalo de aplicación de estos.
- **Manejo del formato del archivo de salida.**

El programa calcula la evolución del sistema y obtiene paso a paso la configuración de la magnetización que disminuye la energía hasta que el torque sea un cierto valor (valor predefinido) en cada punto del sistema. Un punto importante para considerar es el tamaño de las celdas unitarias en las que OOMMF discretiza al volumen. Éstas deben ser menores que la longitud característica sobre la cual la magnetización varía, es decir, la longitud de intercambio.

### 3.2.5. Parámetros utilizados en los sistemas simulados.

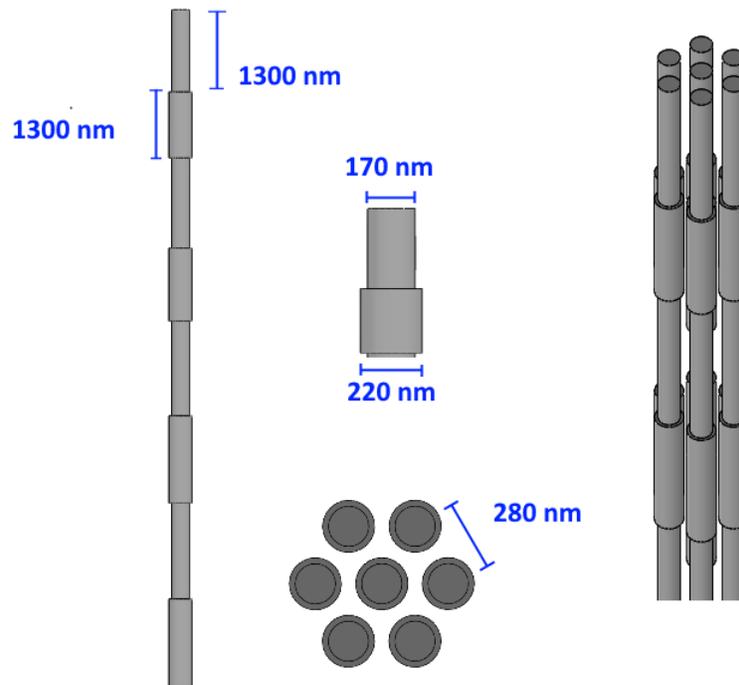
En nuestro trabajo se realizaron dos tipos de simulaciones de los sistemas para aportar a una mejor comprensión de nuestros resultados. Una simulación simple, de un solo nanohilo aislado, con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial, y además una simulación que incluye la interacción entre los elementos más cercanos. Para el caso de la simulación con interacción, se utilizaron condiciones de borde periódicas, las que sólo pueden ser utilizadas en una red cuadrada, por lo que el número de coordinación del elemento simulado es 8, a diferencia del número de coordinación de una red hexagonal (que es la red que se observa experimentalmente) que es de 6 vecinos cercanos. La aproximación del número de coordinación se debe a que se utiliza un elemento central, y la interacción vienen dadas por las condiciones de borde periódicas, que sólo están escritas en coordenadas cartesianas generando así una red cuadrada. Este método nos permite realizar simulaciones más rápidas, sin tener que incluir 7 elementos (nanohilos) en los cálculos.

Las constantes utilizadas para el cálculo fueron:

| $A \left[ \frac{J}{m} \right]$ | $M_s \left[ \frac{A}{m} \right]$ | Tamaño de elemento<br>[ $m \times m \times m$ ]         | Evolucionador de Euler |                         |
|--------------------------------|----------------------------------|---|------------------------|-------------------------|
|                                |                                  |   | $\alpha$               | Momento angular inicial |
| $3 \cdot 10^{11}$              | $14 \cdot 10^5$                  | $5 \cdot 10^{-9} \times 5 \cdot 10^{-9} \times 10^{-8}$ | 0.5                    | 0.01                    |

**Tabla 3.2:** Parámetros utilizados en la simulación de nanohilos.

Los resultados obtenidos de la simulación numérica se observan en las figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

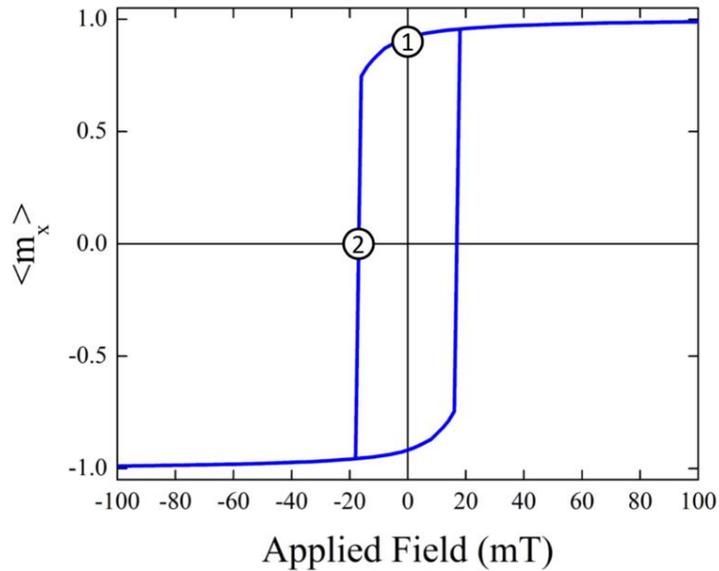


**Figura 3.5:** Esquema de un nanohilo modulado en su diámetro a través del eje axial que fue simulado en OOMMF.

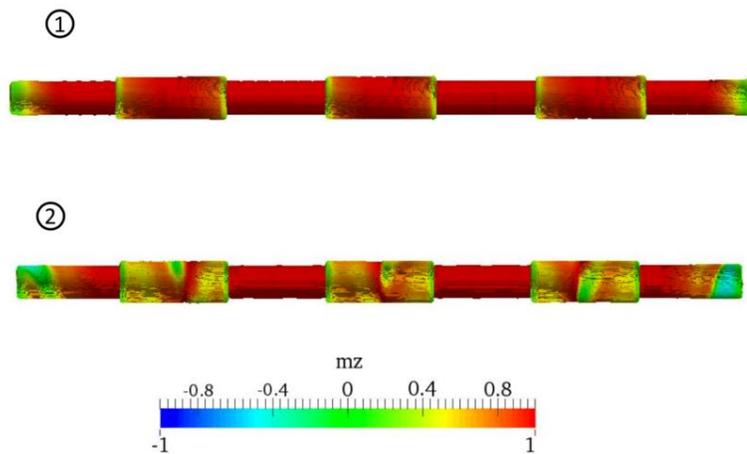
### 3.2.6. Resultados de los sistemas simulados.

Del análisis micromagnético, se observa que la reversión para un nanohilo modulado es distinta a la típica reversión conocida para un nanohilo recto. En la curva de histéresis mostrada en la figura 3.6, se observa una suave reversión magnética que entrega un valor menor a 1 para la magnetización remanente normalizada. Esto se debe principalmente a la interacción entre los distintos segmentos del nanohilo, dónde cada segmento tiene tapas que ayudan a un pinning (anclaje) de la magnetización, así como

un punto de nucleación de la reversión de la magnetización. Al ser un punto de reversión de la magnetización, se produce un campo desmagnetizante en la zona que interactúa con los campos desmagnetizantes generados en las otras zonas donde existen modulaciones.

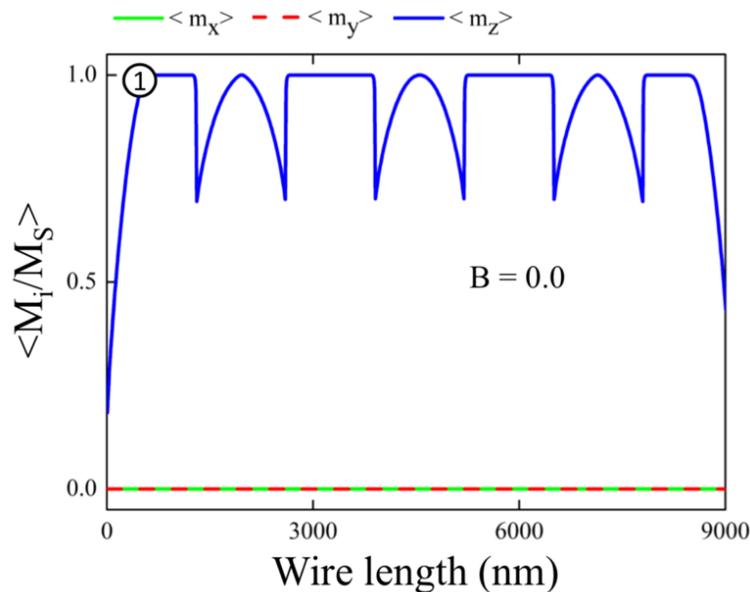


**Figura 3.6:** Curva de histéresis para un nanohilo con modulaciones en su diámetro a través de su eje axial, como el mostrado esquemáticamente en la figura 3.1. El campo magnético externo fue aplicado en la dirección del eje del nanohilo.

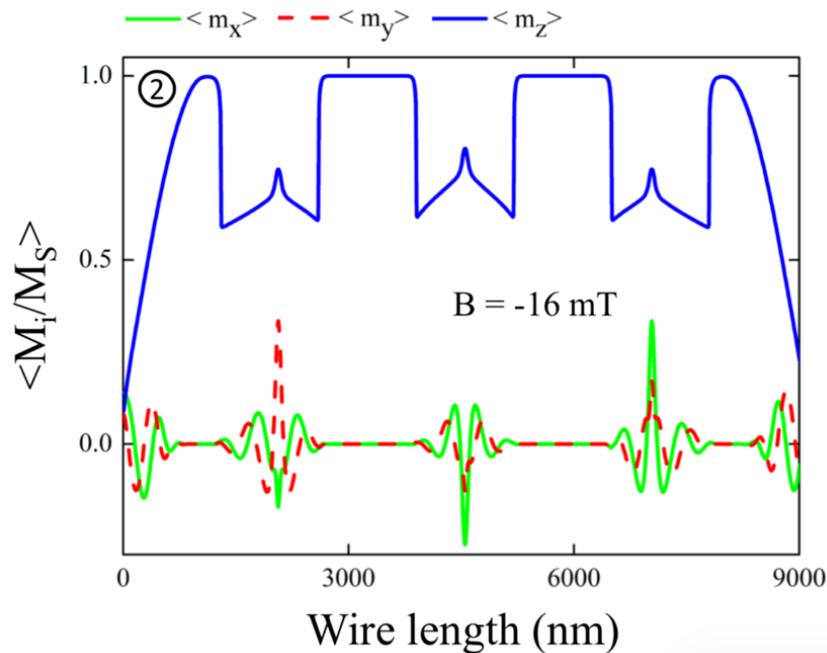


**Figura 3.7:** Magnetización promedio del nanohilo a lo largo de su eje axial para la componente  $m_z$ . El estado de la magnetización fue tomado en los puntos 1 y 2 mostrados en la figura 3.6. El código de colores muestra el valor de la magnetización normalizada a lo largo del eje.

Esto se puede observar en la figura 3.7 (1), donde se observa que cada punto del nanohilo donde cambia el diámetro actúa como un punto de nucleación. La reversión del nanohilo continúa por las secciones que contienen un diámetro mayor, además de las tapas externas del nanohilo. En este punto, se cree conveniente proyectar un estudio donde este mismo tipo de nanohilo comience y termine en secciones de diámetros mayores, para así anclar la magnetización de las zonas más delgadas, esperando observar una doble reversión en la curva de histéresis. Para comprobar que la magnetización ha sido anclada en las secciones más delgadas que se encuentran encerradas entre las secciones con diámetro mayor, se ha graficado el promedio de la magnetización para el punto (1) y el punto (2) mostrado en la curva de histéresis de la figura 3.6. Entonces en la figura 3.8 podemos observar que, cerca de la saturación, las secciones más delgadas se mantienen con magnetización constante, a excepción de las tapas de los nanohilos. A medida que la reversión continúa, se observa en la figura 3.9 que las secciones más delgadas que están encerradas por secciones más anchas siguen con su magnetización fija. Es decir, es posible anclar la magnetización de las secciones delgadas que se encuentran encerradas por secciones anchas del nanohilo.

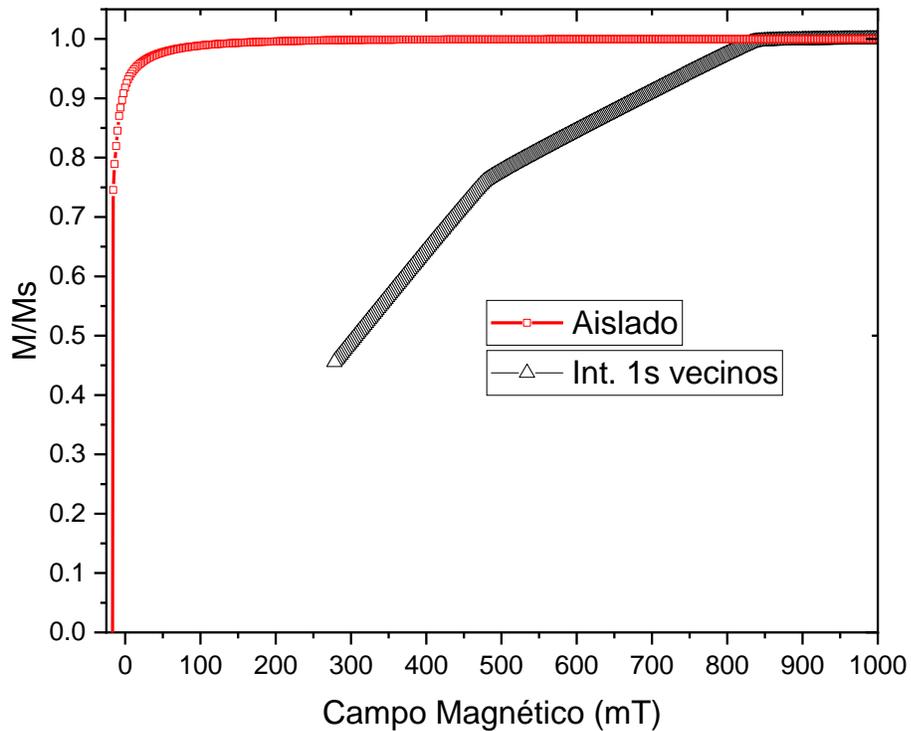


**Figura 3.8:** Magnetización promedio del nanohilo a través de su eje axial para las componentes  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$ . El estado de magnetización fue tomado en el punto 1 mostrado en la figura 3.6.



**Figura 3.9:** Magnetización promedio del nanohilo a través de su eje axial para las componentes  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$ . El estado de magnetización fue tomado en el punto 2 mostrado en la figura 3.6.

La simulación de un nanohilo aislado entrega información acerca de los procesos de magnetización y reversión magnética, sin entregar información de la reversión del arreglo completo de nanohilos. Para poder explicar lo presentado en el análisis de la sección 3.1, acerca de los valores de la magnetización remanente y los campos coercitivos que se midieron experimentalmente para los sistemas estudiados, es necesario poder hacer una simulación micromagnética que tome en cuenta la interacción, de al menos los primeros vecinos. Para esto, se tomó un nanohilo modulado como un elemento central, y se utilizó el código de condiciones de borde periódica en 2 dimensiones para el software, Oommf®. El código repite la estructura simulada en los ejes x e y junto con las diagonales, en coordenadas cartesianas, donde el nanohilo tiene su eje principal a través del eje z. Con esto la estructura simulada tiene 8 vecinos cercanos, y se cree que esta es una buena aproximación al número de coordinación real de la muestra experimental, que es 6, al estar en un arreglo hexagonal. Al utilizar las condiciones de borde periódicas, no es necesario repetir las estructuras físicamente en la simulación micromagnética, por lo que, en principio se esperan simulaciones más rápidas.



**Figura 3.10:** Simulaciones micromagnéticas para un nanohilo modulado aislado (curva roja) y para un nanohilo en un arreglo con número de coordinación 8 (curva negra).

El resultado del estudio de la interacción en este tipo de estructuras se muestra en la figura 3.10, donde la curva roja corresponde a la magnetización para un nanohilo modulado aislado, y la curva negra corresponde a la magnetización de un nanohilo con interacciones de 8 vecinos, cuatro primeros vecinos y cuatro segundos vecinos, en un arreglo cuadrado. La interacción entre los elementos tiene una tendencia a disminuir drásticamente la magnetización remanente y el campo coercitivo, sin embargo, las simulaciones están tomando más del tiempo estimado. Pero desde ya se puede comenzar a construir una curva simulada que tiene un mejor ajuste con los resultados experimentales observados.

## Conclusiones.

De acuerdo a lo expuesto acerca del proceso de anodización, se han diseñado y desarrollado las herramientas para multianodizar aluminio, y se ha puesto a punto un montaje experimental. A través del sistema diseñado se ha logrado exitosamente replicar las nanoestructuras presentadas anteriormente, donde fue posible manipular la geometría de la alúmina porosa para sintetizar nanohilos modulados para su posterior estudio.

Los nanohilos sintetizados vistos a través de microscopia SEM presentaban perfiles con modulaciones bien definidas y con diámetros de  $170\text{nm}$  y  $220\text{nm}$  con segmentos de  $1.3\mu\text{m}$ , con una densidad de elementos de  $2 \cdot 10^8 \text{hilos}/\text{mm}^2$ . Estos presentan las características esperadas según los parámetros de anodización y electrodeposición utilizados.

En relación a las mediciones de las propiedades magnéticas de los nanohilos modulados y su comparación con una muestra no modulada de  $170\text{nm}$ , se ha observado que en ambos arreglos hay un aumento de campo coercitivo al disminuir la temperatura de medición, y con valores mas altos en la muestra modulada. A  $300\text{K}$  se observa una diferencia de al menos  $20\text{Oe}$ , mientras que a  $1.8\text{K}$  la diferencia de campo coercitivo es cercana a  $35\text{Oe}$ , mientras que los valores de remanencia aumentan con la disminución de la temperatura, y se observa un incremento significativo en la remanencia para la muestra modulada comparada con la no-modulada. Lo que resulta en que la magnetización remanente del arreglo de nanohilos modulados es mayor en todo el rango medido de temperaturas.

Del análisis micromagnético resulta que la reversión para un nanohilo modulado es distinta a la típica reversión conocida para un nanohilo recto. Se observo a partir de la simulación de un nanohilo, una suave reversión magnética debido a la interacción de los distintos segmentos del nanohilo, que tapan la magnetización como punto de nucleación. De las simulaciones con interacción se ha llegado a que debido a la interacción entre elementos existe una tendencia a disminuir drásticamente la magnetización remanente y el campo coercitivo.

## Bibliografía

- Aharoni, A. (2000). *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press.
- Aharoni, A. (2007). *Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Second Edition (reprinted)*. Oxford Science Publications.
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Dau, E. N., Petroff, F., Etienne, P., . . . Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, 2472–2475.
- Bailey, G., & Wood, G. C. (1974). The Morphology of Anodic Films Formed on Aluminium in Oxalic Acid. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 52, 187-199.
- Bardhan, R., Lal, S., Joshi, A., & Halas, N. J. (2011). Theranostic nanoshells: From probe design to imaging and treatment of cancer. *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 10, 936–946.
- Brillet, J., Gratzel, M., & Sivula, K. (2010). Decoupling feature size and functionality in solution-processed, porous hematite electrodes for solar water splitting. *Nano Lett.*, vol. 10, 4155–4160.
- Brown, W. F. (1963). *Micromagnetics*. Interscience Publishers.
- Catalan, G., Seidel, J., Ramesh, R., & Scott, A. J. (2012). Domain wall nanoelectronics. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, 119–138.
- Coey, J. M. (2009). *Magnetism and magnetic materials*. New York: Cambridge University Press.
- Coey, J. M. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Coey, J. M. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Colombo, M., Carregal-Romero, S., Casula, M. F., Gutierrez, L., Morales, M. P., Bohm, I. B., . . . Prospero, W. J. (2012). Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, 4306–4334.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons.
- Diaz-Michelena, M. (2009). Small magnetic sensors for space applications. *Sensors*, vol. 9, no. 4, 2271–2288.
- Diggle, J. W., Downie, T. C., & Goulding, C. W. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 365-405.
- Eigler, D. M., & Schweizer, E. K. (1990). Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, vol. 344, 524–526.

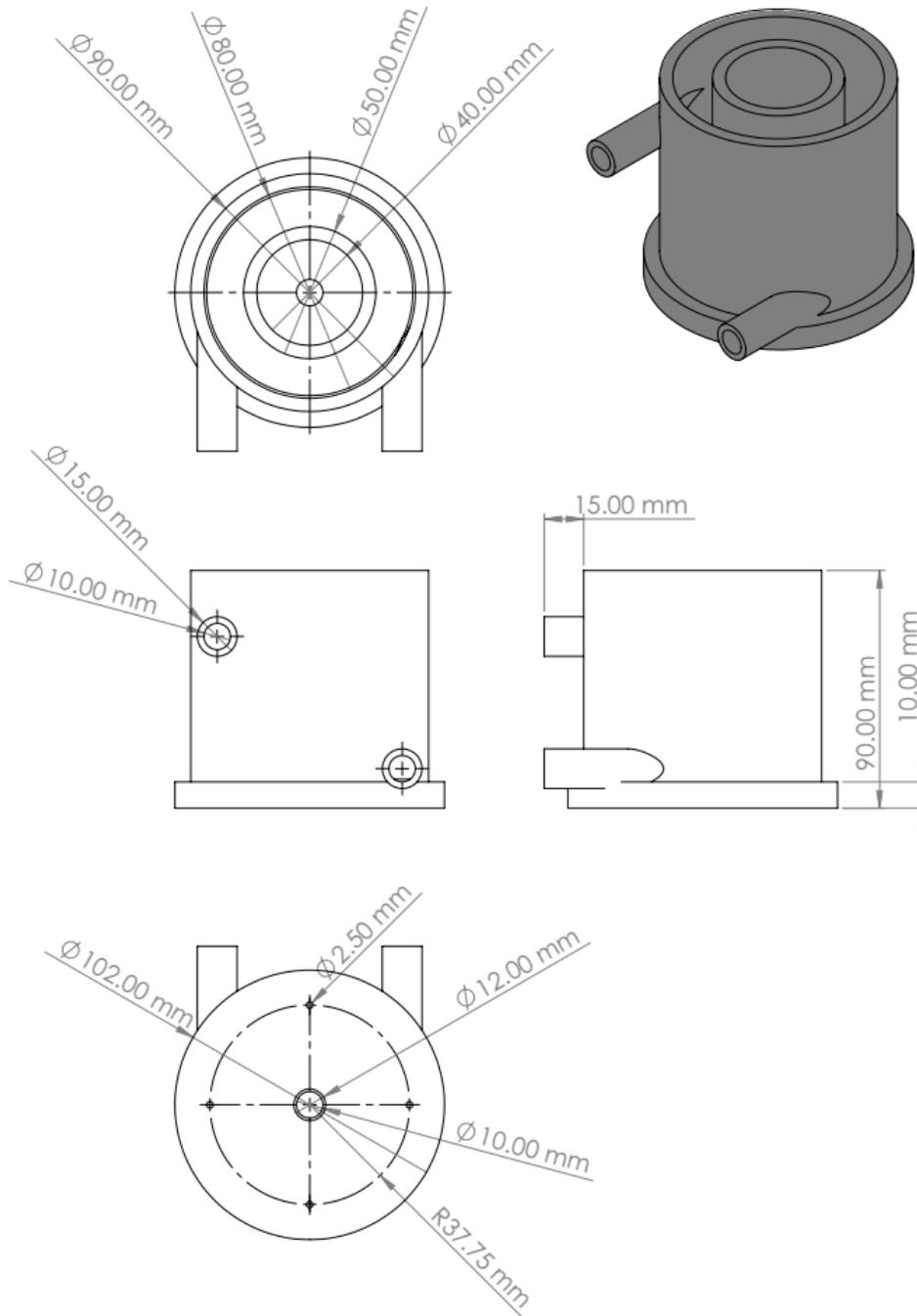
- Esmaeily, A. S., Venkatesan, M., Razavian, A. S., & Coey, J. M. (2013). Diameter-modulated ferromagnetic CoFe nanowires. *J. Appl. Phys.* *113*, 17A327.
- Fuechsle, M., Miwa, J. A., Mahapatra, S., Ryu, H., Lee, S., Warschkow, O., . . . Simmons, M. Y. (2012). A single-atom transistor. *Nature Nanotechnology*, *vol. 7*, 242–246.
- Fung, A. O., Kapadia, V., & Pierstorff, E. (2008). Induction of cell death by magnetic actuation of nickel nanowires internalized by fibroblasts. *J. Phys. Chem. C*, *vol. 112*, no. 39, 15085–15088.
- Furneaux, R. C., Rigby, W. R., & Davidson, A. P. (1989). The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature*, *337*, 147–149.
- Garcia-Calzon, J. A., & Diaz-Garcia, M. E. (2012). Synthesis and analytical potential of silica nanotubes. *Trends Anal. Chem.*, *vol. 35*, 27–38.
- Guimarães, A. P. (2017). *Principles of Nanomagnetism*. Springer International Publishing.
- Hass, G. (1949). On the Preparation of Hard Oxide Films with Precisely Controlled Thickness on Evaporated Aluminum Mirrors. *Journal of the Optical Society of America*, *39*, 532-540.
- Ho, D., Sun, X., & Sun, S. (2011). Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications. *Acc. Chem. Res.*, *vol. 44*, no. 10, 875–882.
- Hrkac, G., Dean, J., & Allwood, D. A. (2011). Nanowire spintronics for storage class memories and logic. *Philos. T. Roy. Soc. A*, *vol. 369*, 3214–3228.
- J L Palma, J. C. (2017). Method for nanomodulation of metallic thin films following the replica-antireplica process based on porous alumina membranes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *426*, 767-770.
- Jackson, J. D. (1999). *Classical Electrodynamics*. Wiley.
- Jessensky, O., Müller, F., & Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.*, *72*, 1173-1175.
- Keller, F., Hunter, M. S., & Robinson, D. L. (1953). Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, *100*, 411-419.
- Laroze, D., Escrig, J., Landeros, P., Altbir, D., Vázquez, M., & Vargas, P. (2007). A detailed analysis of dipolar interactions in arrays of bi-stable magnetic nanowires. *Nanotechnology*, *18(41)*, [415708].
- Leitao, D. C., Sousa, C. T., Ventura, J., Pirola, K. R., Vazquez, M., Sousa, J., & Araujo, J. (2010). Delocalized versus localized magnetization reversal in template-grown Ni and Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> nanowires. *J. Mag. Magn. Mat.* *322*, 1319-1322.

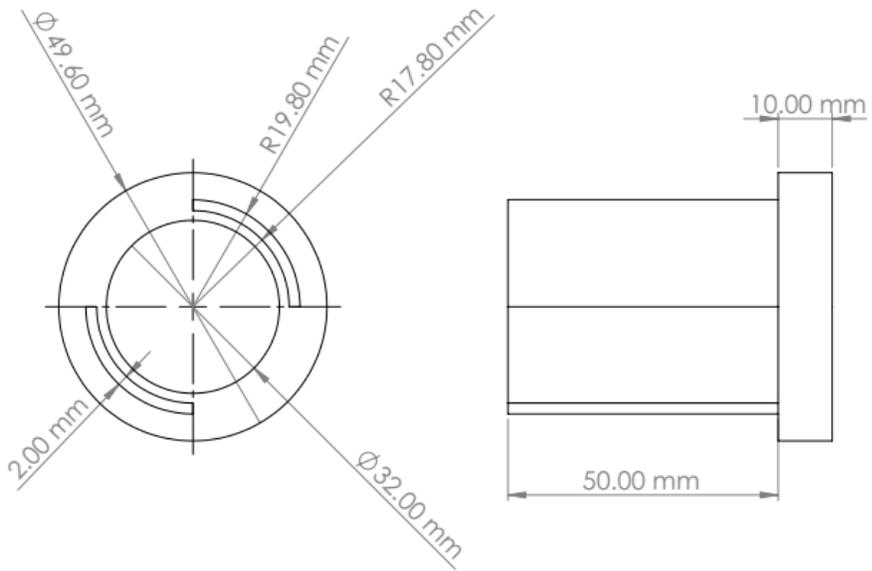
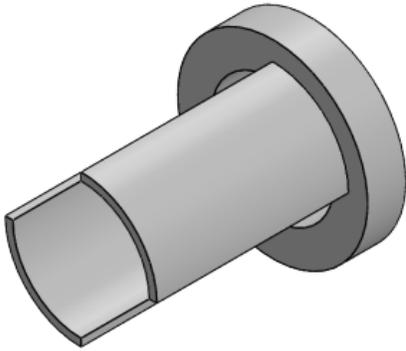
- Li, A. P., Müller, F., Birner, A., Nielsh, K., & Gösele, U. (1999). Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina. *Adv. Mater.*, *6*, 483-487.
- Liu, Y., & Zhang, N. (2012). Gadolinium loaded nanoparticles in theranostic magnetic resonance imaging. *Biomaterials*, *vol. 33, no. 21*, 5363–5375.
- Lizarbe, R. (1984). Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. *ed. CSIC*, Cap. 16-17.
- Masuda, H., & Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, *268*, 1466-1468.
- Masuda, H., & Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, *268*, 1466-1468.
- Masuda, H., Yoda, K., & Osaka, O. (1998). (Masuda, Yoda, & Osaka, Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, *37*.
- National Nanotechnology Initiative. (2018, Septiembre 2). *Nano.gov*. Retrieved from <https://www.nano.gov/timeline>
- Nave, C. L. (2016, Noviembre 09). *Magnetic Properties of Solids*. Retrieved from HyperPhysics: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/magprop.html>
- O'Sullivan, J. P., & Wood, G. C. (1970). The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proc. Roy. Soc. Lond*, *317*, 511-543.
- Parkin, S. S., Hayashi, M., & Thomas, L. (2008). Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science*, *vol. 320*, 190–194.
- Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., & Mirkin, C. A. (1999). "Dip-pen" nanolithography. *Science*, *vol.283, no. 5402*, 661–663.
- Prina-Mello, A., Diao, Z., & Coey, J. M. (2006). Internalization of ferromagnetic nanowires by different living cells. *J. Nanobiotechnol.*, *vol. 4, no. 9*, 9–14.
- Qdusa. (2019, Marzo 21). *Cryogen-Free Physical Property Measurement System*. Retrieved from <sup>®</sup>DynaCool™: <https://qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1307-010.pdf>
- Ramsden, J. (2009). *Essentials of nanotechnology*, Jeremy Ramsden & Ventus Publishing ApS, bookboon.com.
- Safi, M., Yan, M., Guedeau-Boudeville, M.-A., Conjeaud, H., Garnier-Thibaud, V., Boggetto, N., . . . Berret, J.-F. (2011). Interactions between magnetic nanowires and living cells: Uptake, toxicity, and degradation. *ACS Nano*, *vol. 5, no. 7*, 5354–5364.

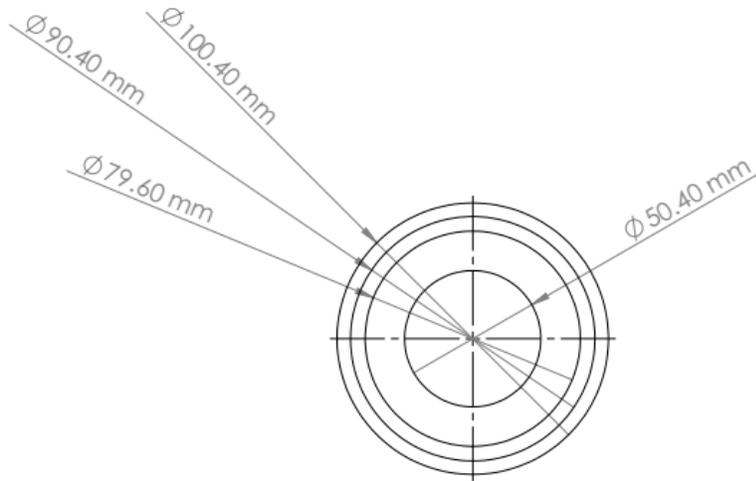
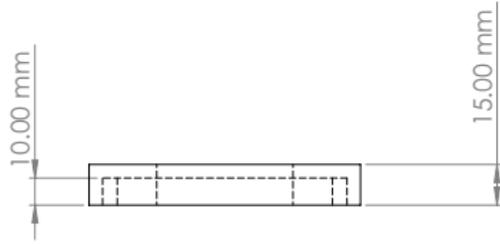
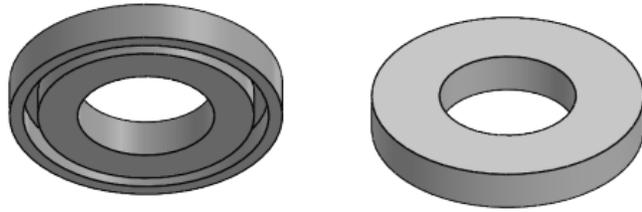
- Sajanlal, P. R., Sreeprasad, T. S., Samal, A. K., & Pradeep, T. (2011). Anisotropic nanomaterials: Structure, growth, assembly, and functions. *Nano Rev.*, vol. 2, 5883.
- Salem, M. S., Tejo, F., Zierold, R., Sergelius, P., Moreno, J. M., Goerlitz, D., . . . Escrig, J. E. (2018). Composition and diameter modulation of magnetic nanowire arrays fabricated by a novel approach. *Nanotechnology*, 29(6).
- Sbiaa, R., Meng, H., & Piramanayagam, S. N. (2011). Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 12, 413–419.
- Sellmyer, D. J., Zheng, M., & Skomski, R. (2001). Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 R433.
- Setoh, s., & Miyata, A. (1932). Researches on the anodic film of aluminum. II. Anodic behaviors of aluminum in aqueous solns. of oxalic acid. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* 17, 411.
- Shirai, Y., Osgood, A. J., Zhao, Y., Yao, Y., Saudan, L., Yang, H., . . . Tour, J. M. (2006). Surface-rolling molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 14, 4854–4864.
- Son, S. J., Bai, X., & Lee, S. B. (2007). Inorganic hollow nanoparticles and nanotubes in nanomedicine Part 1. Drug/gene delivery applications. *Drug Discov. Today*, vol. 12, no. 15-16, 650–656.
- Son, S. J., Bai, X., Nan, A., Ghandehari, H., & Lee, S. B. (2006). Template synthesis of multifunctional nanotubes for controlled release. *J. Control. Release*, vol. 114, no. 2, 143-152.
- Song, T., Cheng, H., Choi, H., Lee, J. -H., Han, H., Lee, D. H., . . . Xiao, J. (2012). Si/Ge double-layered nanotube array as a lithium ion battery anode. *ACS Nano*, vol. 6, 303–309.
- Spaldin, N. (2010). *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press.
- Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1981). Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 29, 230–232.
- Vázquez, M., Hernández-Vélez, M., Asenjo, A., Navas, D., Pirota, K., Prida, V., . . . Baldonado, J. L. (2006). Preparation and properties of novel magnetic composite nanostructures: Arrays of nanowires in porous membranes. *Physica B Condensed Matter* 384, 36-40.
- Wang, W., Mu, C., Zhang, B., Liu, Q., & Wang, J. (2009, Agosto 21). *Sourceforge*. Retrieved from <http://sourceforge.net/projects/oommf-2dpbc/>
- Weiss, P. (1907). L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 661-690.

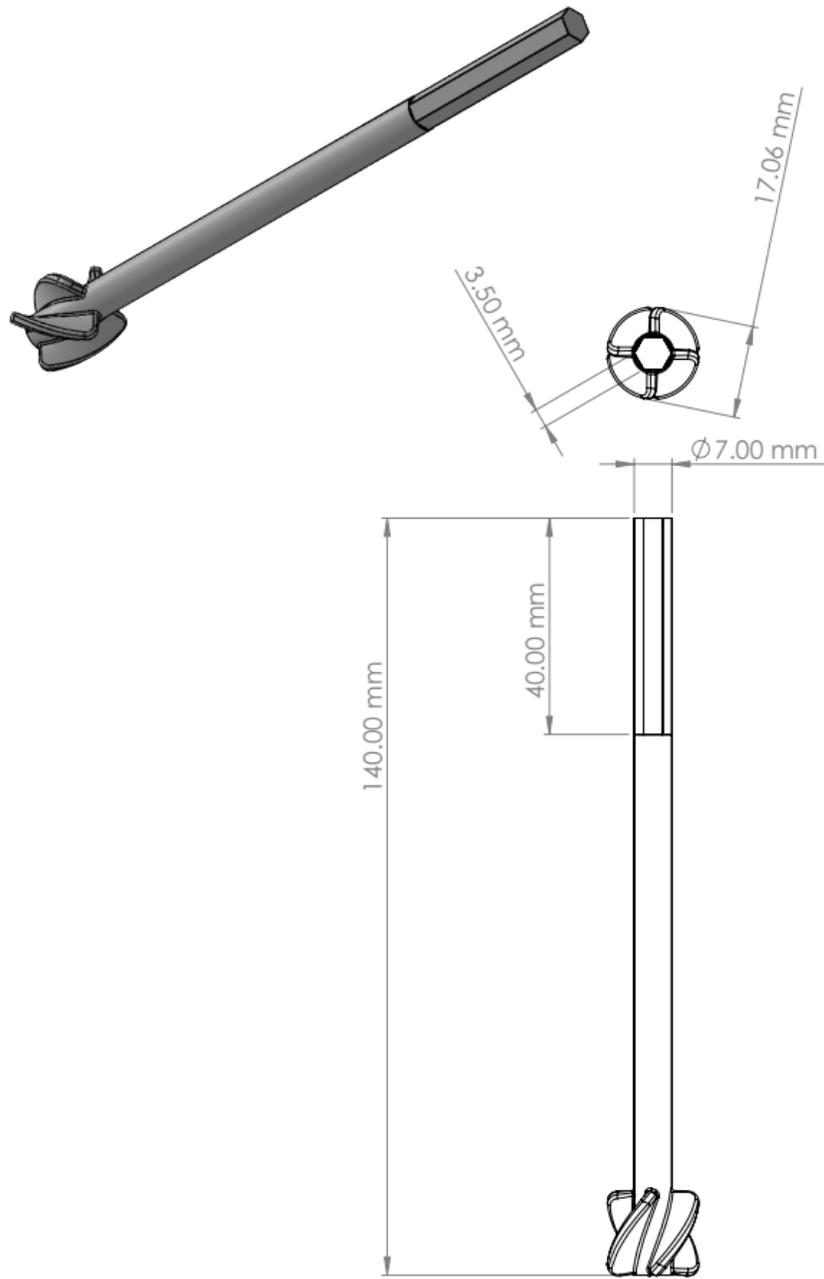
- Wood, G. C., O'Sullivan, J. P., & Vaszko, B. (1968). The Direct Observation of Barrier Layers in Porous Anodic Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.*, *115*, 618-620.
- Yu, M., Long, Y.-Z., Sun, B., & Fan, Z. (2012). Recent advances in solar cells based on one-dimensional nanostructure arrays. *Nanoscale*, *vol. 4, no. 9*, 2783–2796.
- Zhang, L., Petit, T., Peyer, K. E., & Nelson, B. J. (2012). Targeted cargo delivery using a rotating nickel nanowire. *Nanomedicine: Nanotech. Biol. Med.*, *vol. 8, no. 7*, 1074–1080.
- Zhang, X. Y., Xu., L. H., Dai, n. Y., & WChan, H. L. (2004). Fabrication and magnetic behavior of Co-Ni nanowire arrays with small diameters. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, *Volume 353, Issue 3-4*, 187-191.
- Zhu, J. G., & Park, C. (2006). Magnetic tunnel junctions. *Mater. Today*, *vol. 9, no. 11*, 36–45.

## Apéndice A: Planos de celda de doble cámara para anodización.



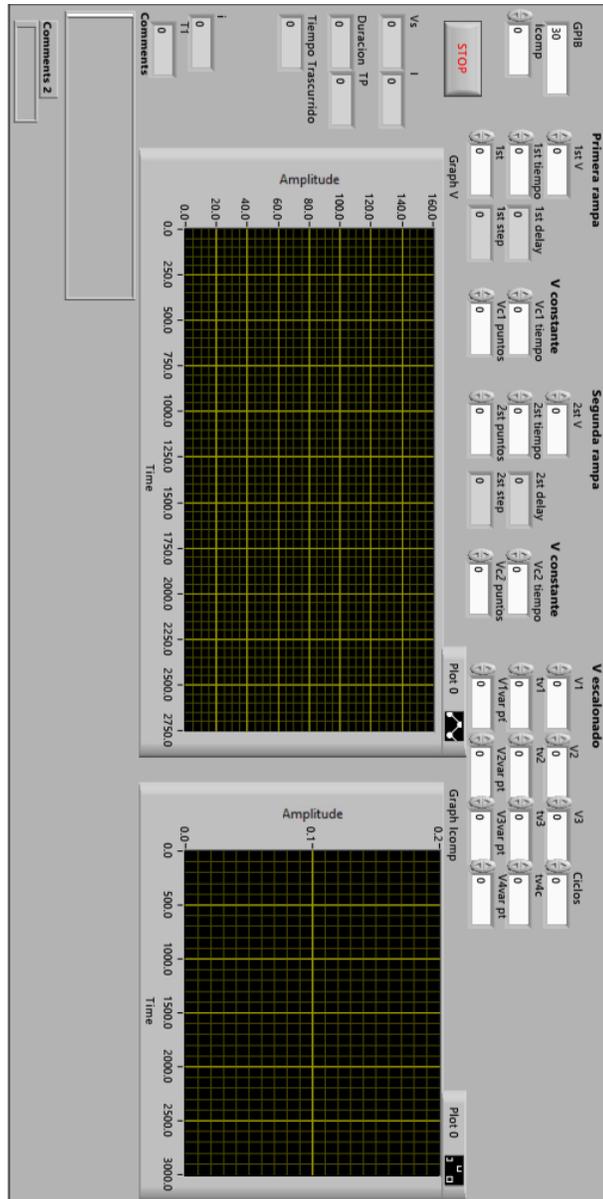




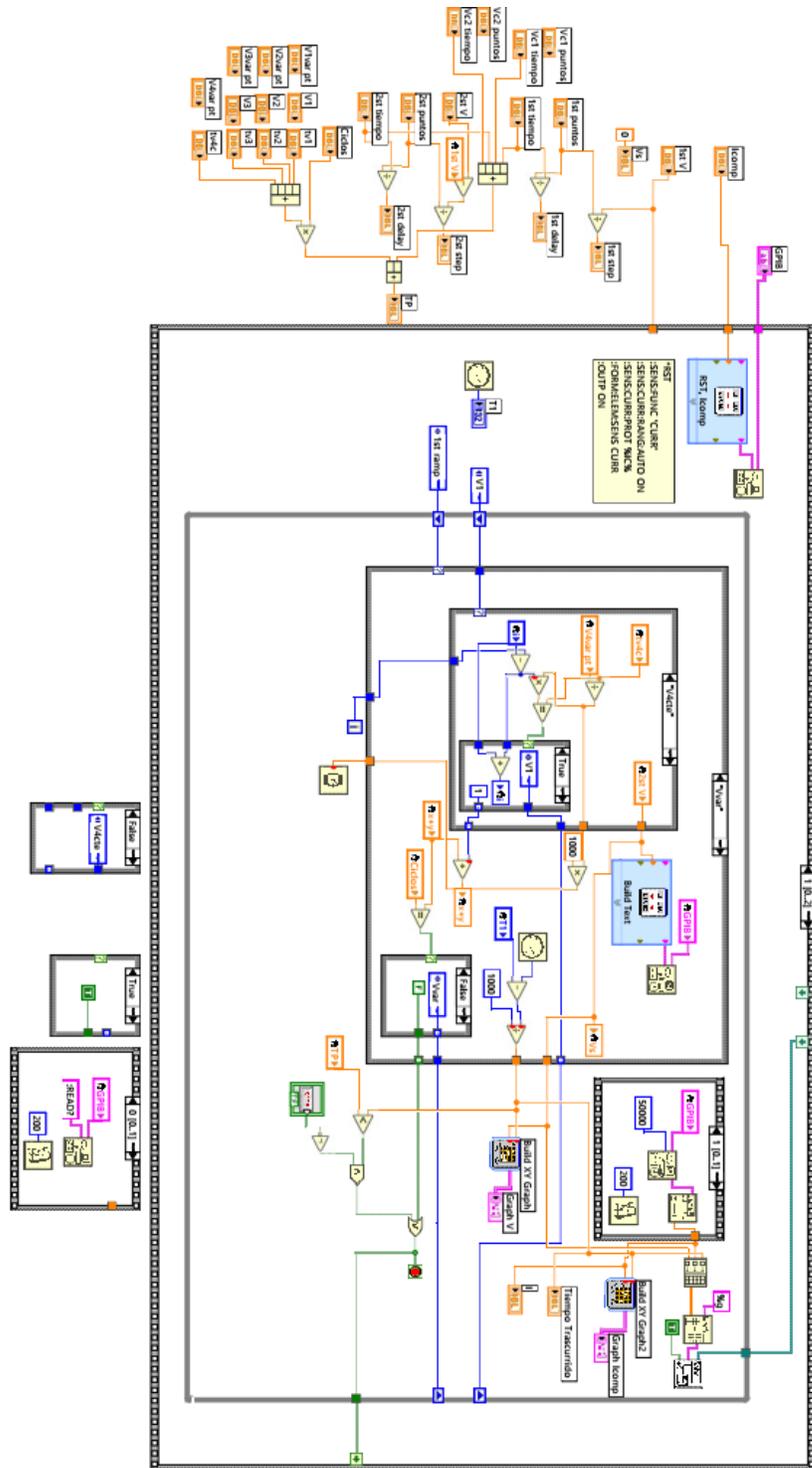


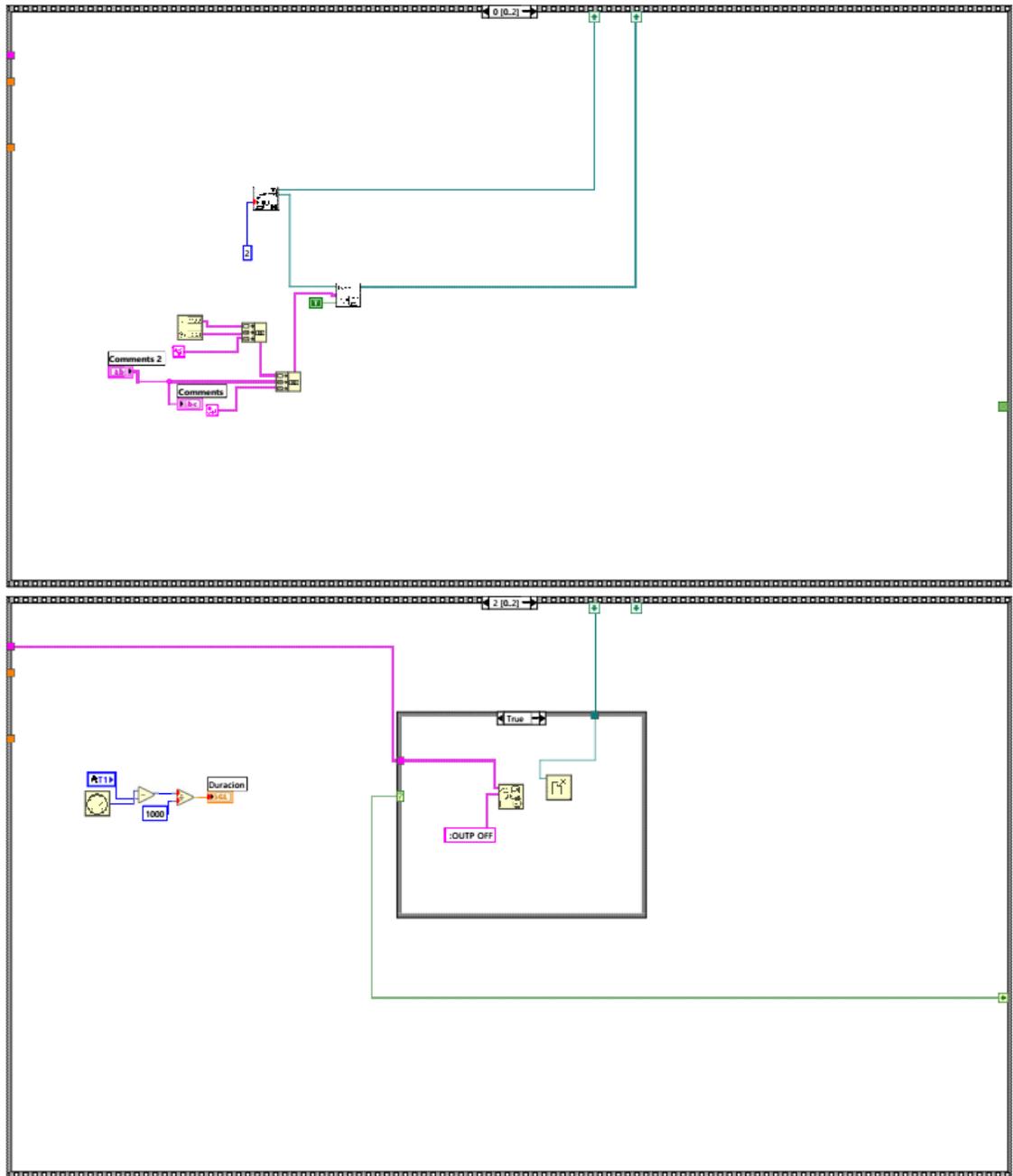
## Apéndice B: Esquema de programación LabView para multianodización.

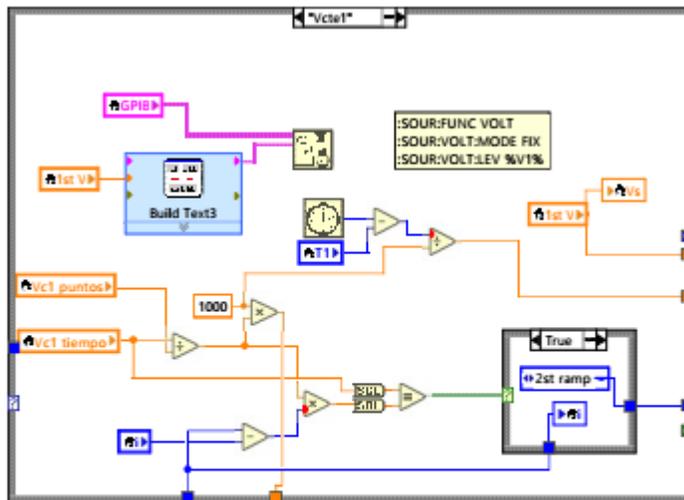
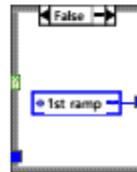
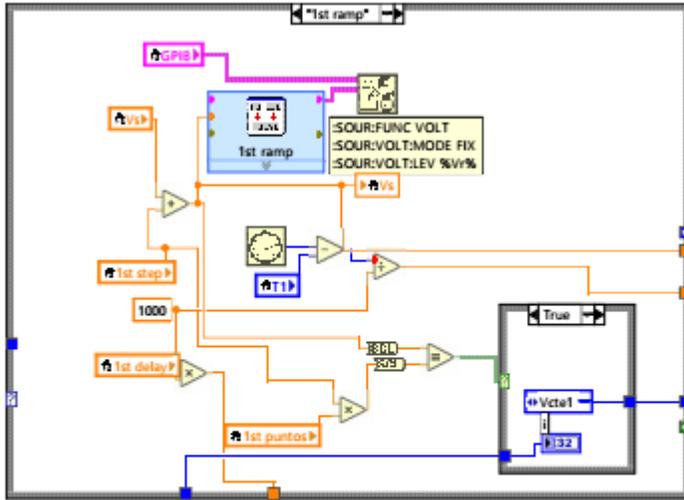
Panel frontal:

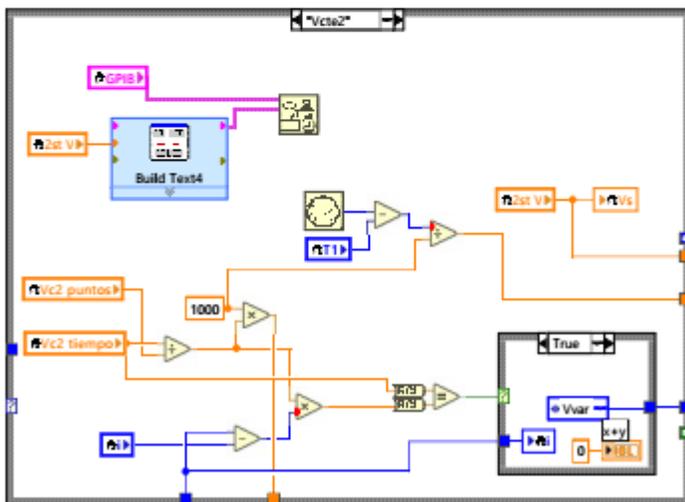
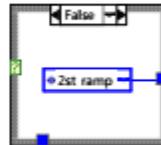
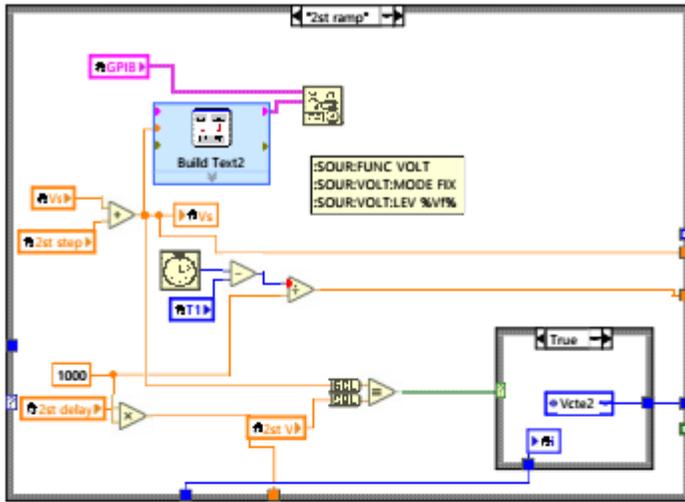


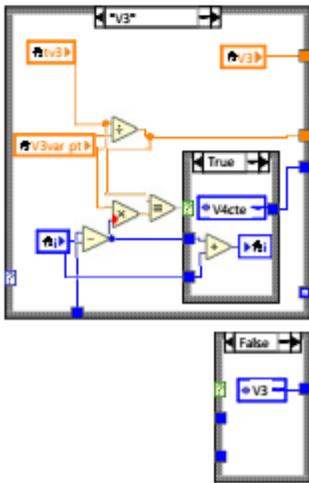
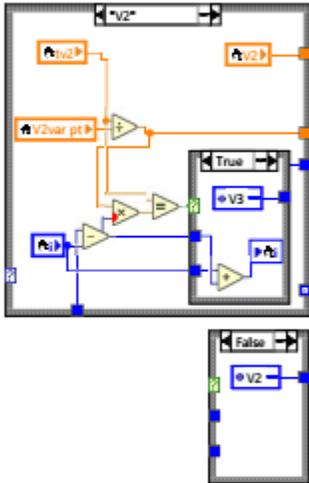
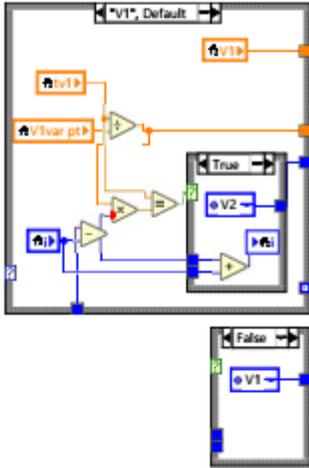
# Diagrama de bloques de la programación



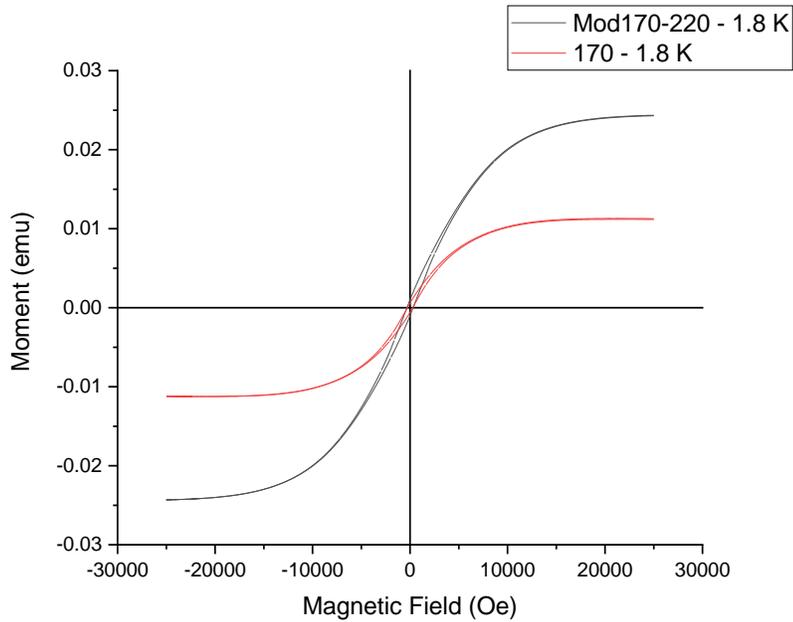




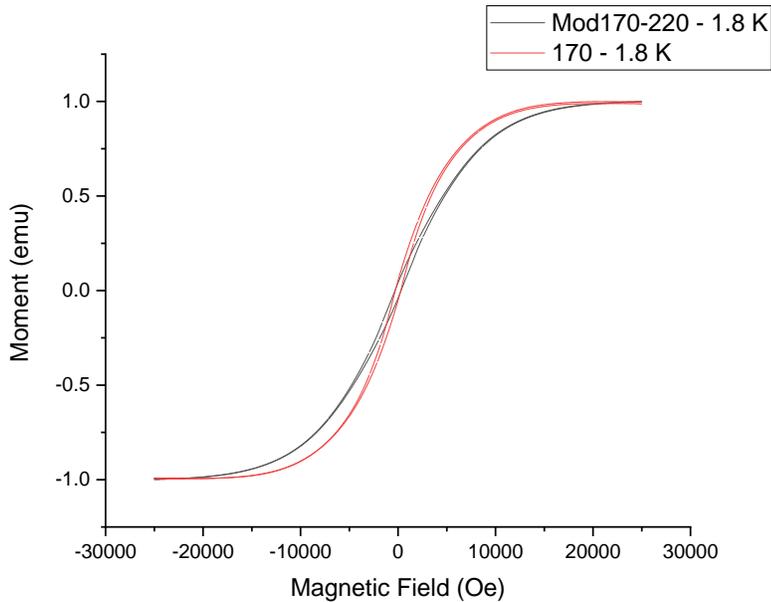




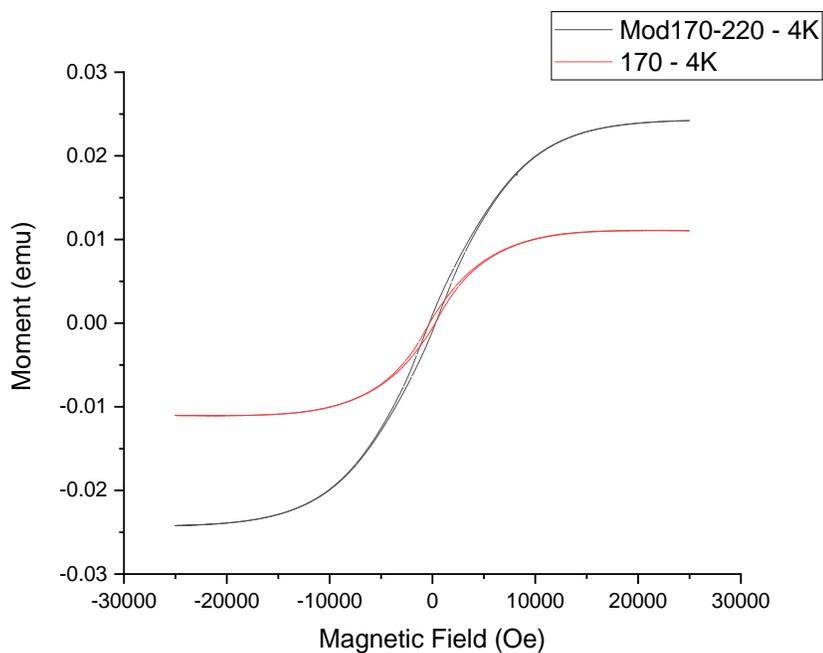
## Apéndice C: Gráficos de mediciones magnéticas.



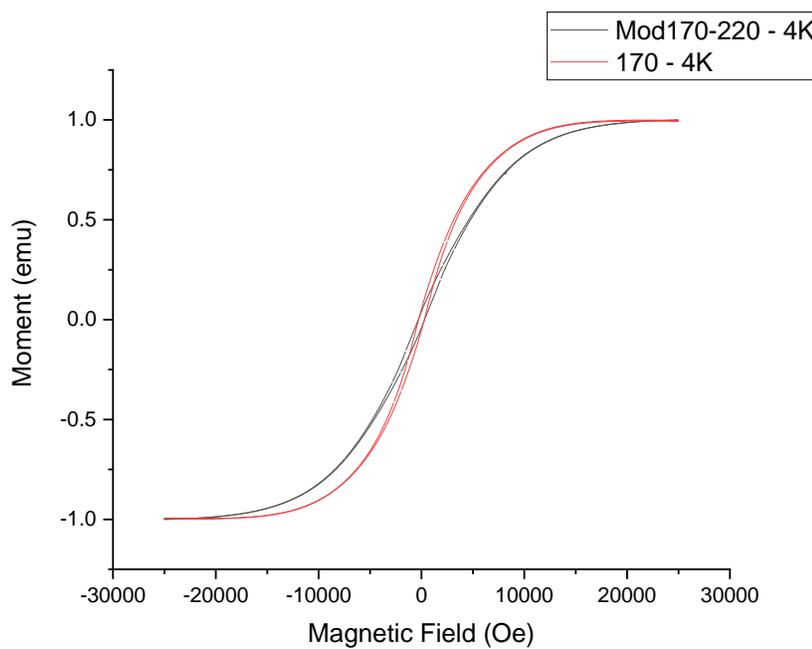
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



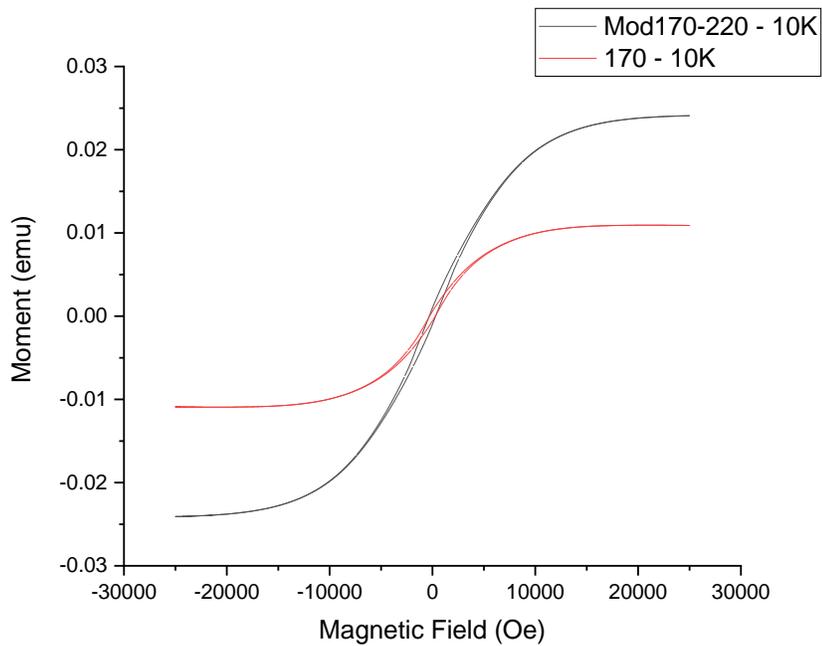
*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



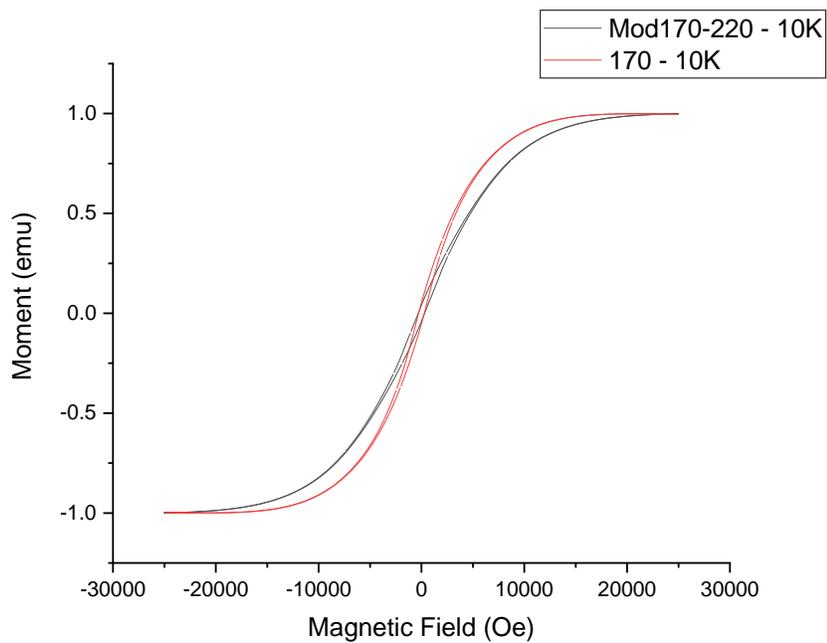
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



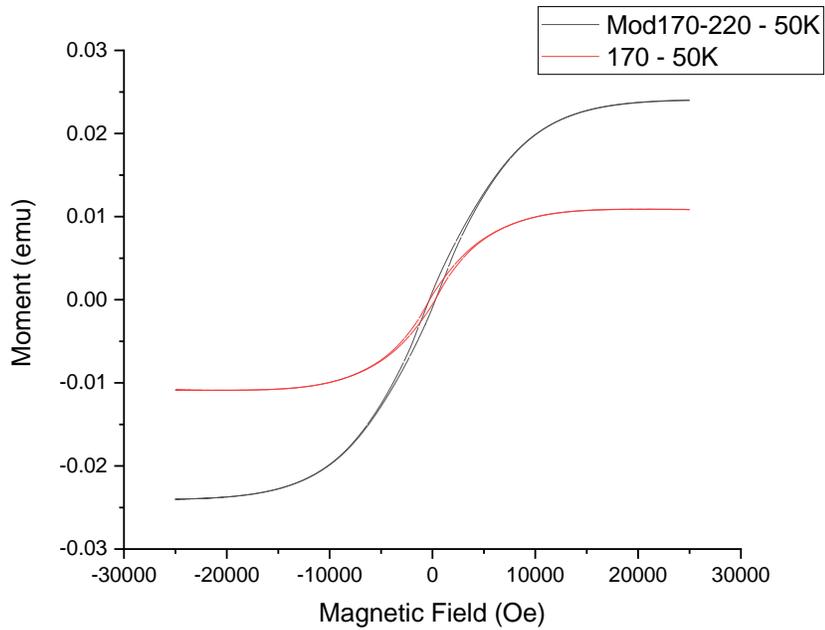
*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



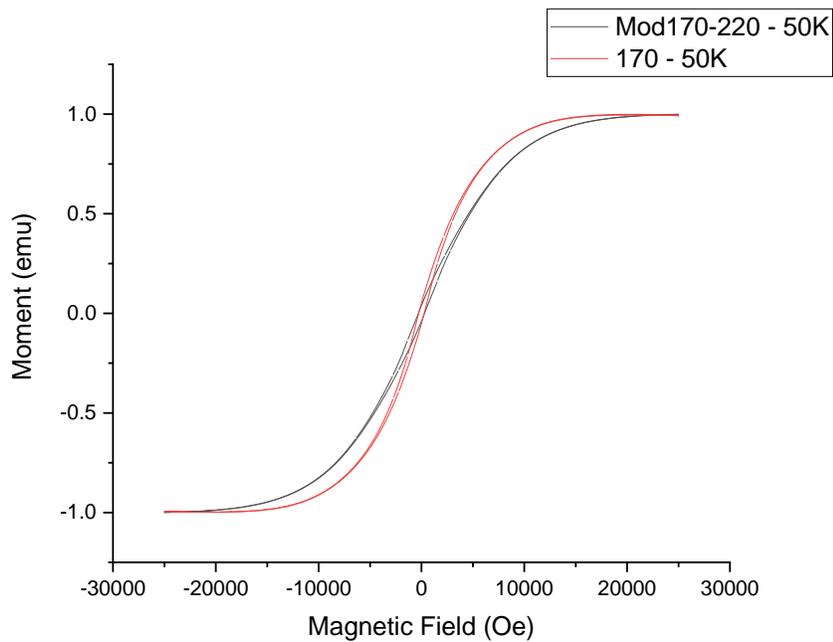
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



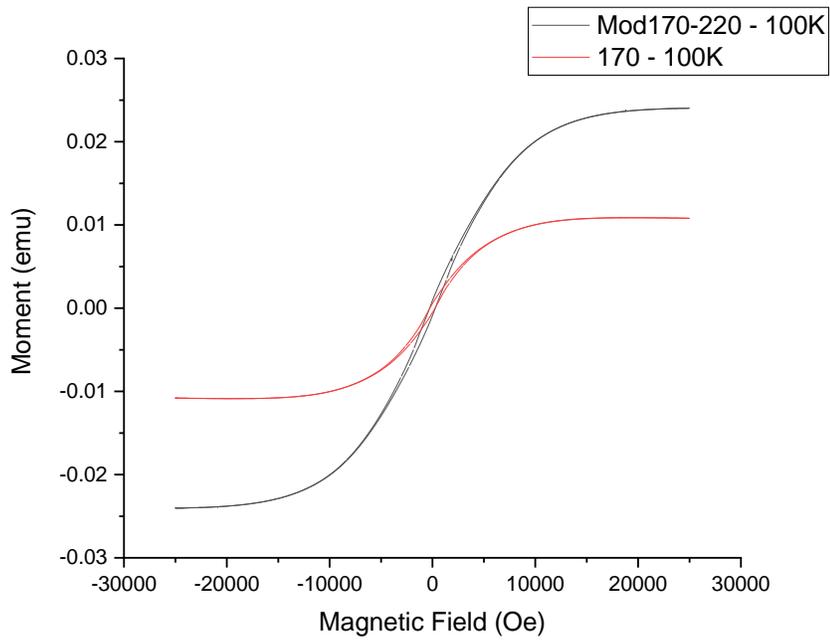
*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



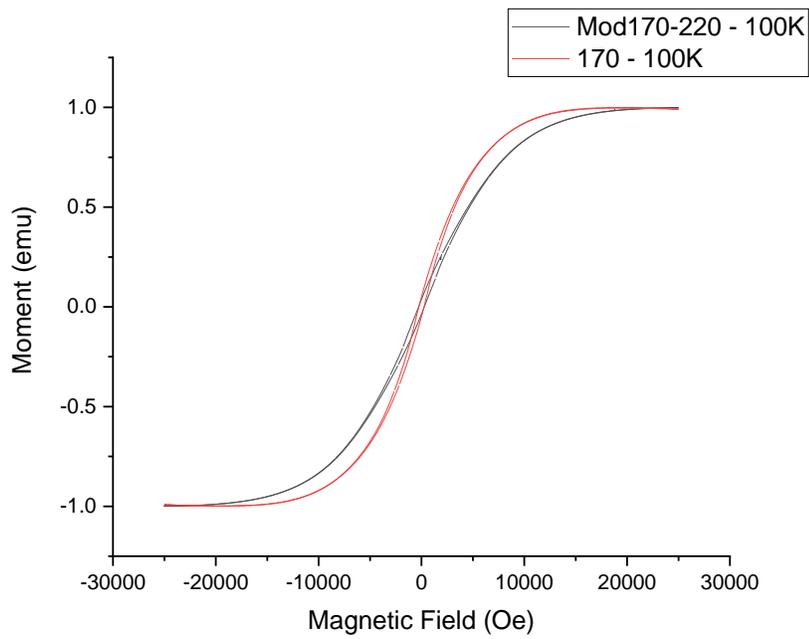
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



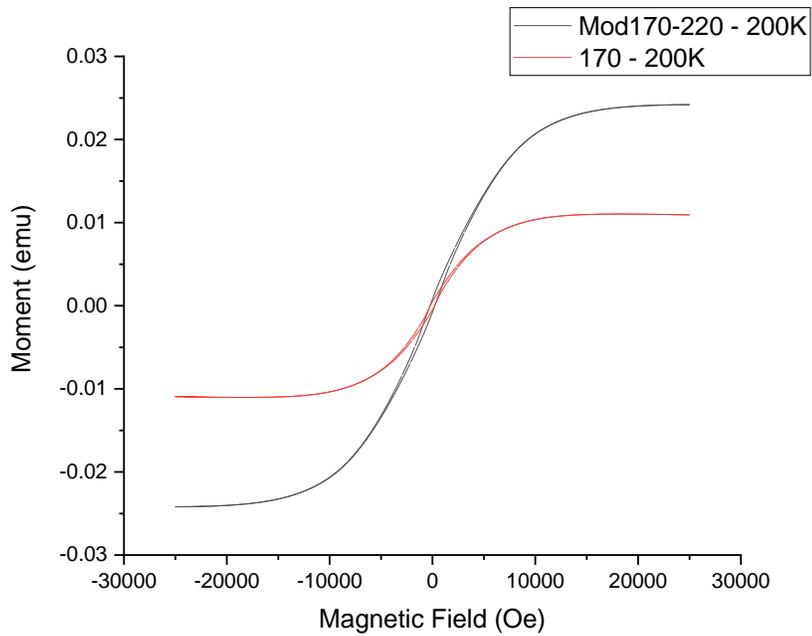
*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



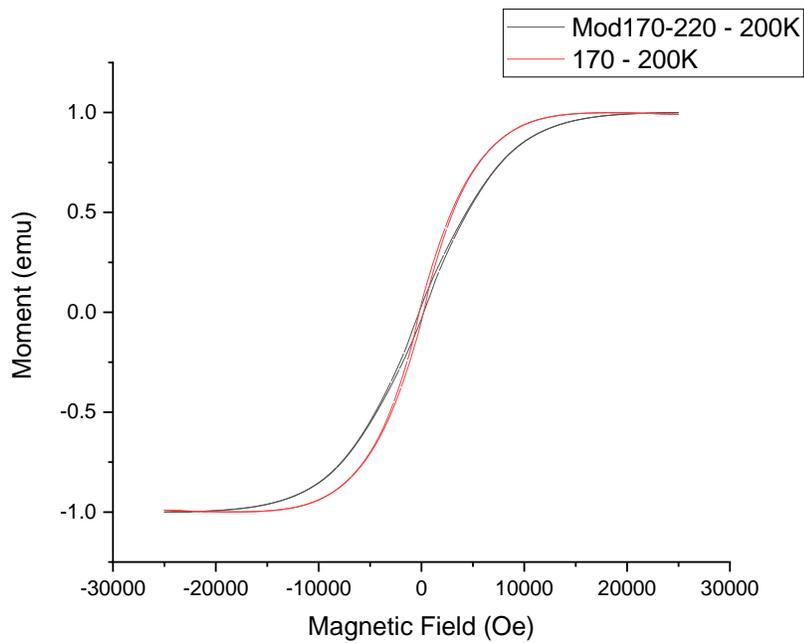
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



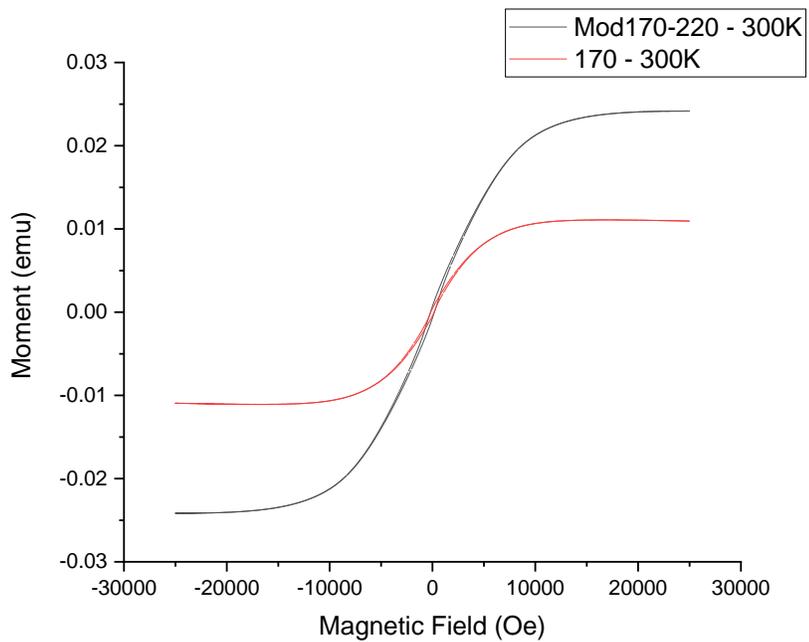
*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



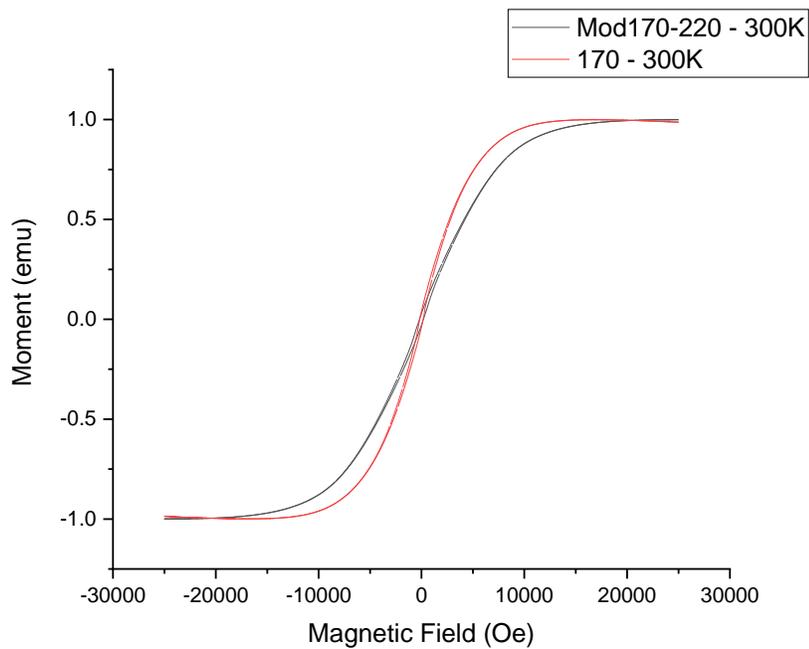
*Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.*



*Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.*



Se puede observar que la magnetización es mayor en los nanohilos modulados que en los nanohilos rectos.



Al normalizar las curvas se puede observar un cambio en la magnetización remanente y en el campo coercitivo.